

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

Kitano et al
Filed 8/28/03
Q76961
1 of 2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年 8月28日

出 願 番 号
Application Number:

特願2002-248410

[ST.10/C]:

[JP2002-248410]

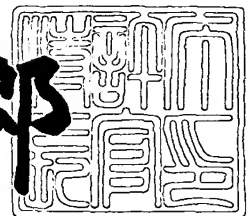
出 願 人
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2003年 6月 4日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3043343

【書類名】 特許願

【整理番号】 P154702

【提出日】 平成14年 8月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 61/00

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 北野 真

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 津幡 義昭

【発明者】

 【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 関根 千津

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100094477

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 神野 直美

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0109029

【プルーフの要否】 要

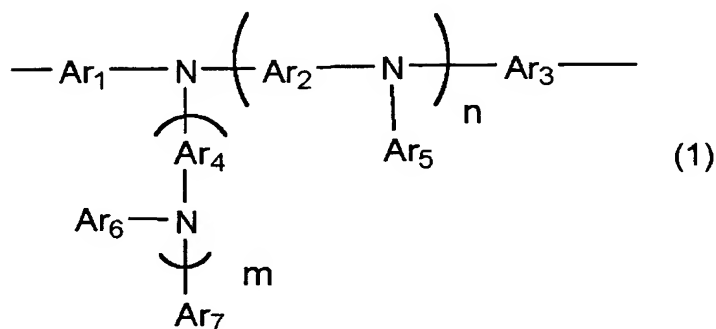
【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子化合物およびそれを用いた高分子発光素子

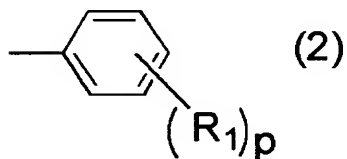
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式（１）で示される繰り返し単位を含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ であることを特徴とする高分子化合物。



〔式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 および Ar_4 は、それぞれ独立にアリーレン基または２価の複素環基を表す。 Ar_5 、 Ar_6 および Ar_7 は、それぞれ独立に下記式（２）で表される基を表す。 n および m はそれぞれ独立に０または１を表し、 $0 \leq n + m \leq 1$ である。〕



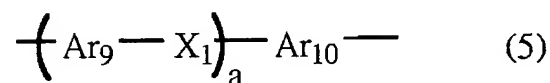
〔式中、 R_1 は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、１価の複素環基またはハロゲン原子を表す。 p は、３～５の整数を表す。複数の R_1 は同一でも異なってもよい。〕

【請求項 2】

式 (2) において、 p が 3 であり、 R_1 が、結合手に対して、パラ位と 2 個のオルト位とに置換していることを特徴とする請求項 1 記載の高分子化合物。

【請求項 3】

さらに、下記式 (4)、式 (5)、式 (6) または式 (7) で示される繰り返し単位を有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の高分子化合物。



(式中、 Ar_8 、 Ar_9 、 Ar_{10} および Ar_{11} はそれぞれ独立にアリーレン基、2 価の複素環基または金属錯体構造を有する 2 価の基を示す。 X_1 、 X_2 および X_3 はそれぞれ独立に $-CR_2=CR_3-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-N(R_4)-$ 、または $-(SiR_5R_6)_b-$ を示す。 R_2 および R_3 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1 価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を示す。 R_4 、 R_5 および R_6 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1 価の複素環基またはアリールアルキル基を表す。 a は 0 ～ 2 の整数を表す。 b は 1 ～ 12 の整数を表す。)

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の高分子化合物を含有する発光性薄膜。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の高分子化合物を含有する導電性薄膜。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の高分子化合物を含有する有機半導体薄膜。

【請求項 7】

陽極および陰極からなる電極間に、請求項 1～3 のいずれかに記載の高分子化合物を含む層を有することを特徴とする高分子発光素子。

【請求項 8】

請求項 1～3 のいずれかに記載の高分子化合物を含む層が発光層であることを特徴とする請求項 7 記載の高分子発光素子。

【請求項 9】

発光層がさらに正孔輸送性材料、電子輸送性材料または蛍光性材料を含むことを特徴とする請求項 8 記載の高分子発光素子。

【請求項 10】

請求項 7～9 のいずれかに記載の高分子発光素子を含むことを特徴とする面状光源。

【請求項 11】

請求項 7～9 のいずれかに記載の高分子発光素子を含むことを特徴とするセグメント表示装置。

【請求項 12】

請求項 7～9 のいずれかに記載の高分子発光素子を含むことを特徴とするドットマトリックス表示装置。

【請求項 13】

請求項 7～9 のいずれかに記載の高分子発光素子をバックライトとすることを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子化合物および該高分子化合物を用いた高分子発光素子（以下、高分子 LED ということがある。）に関する。

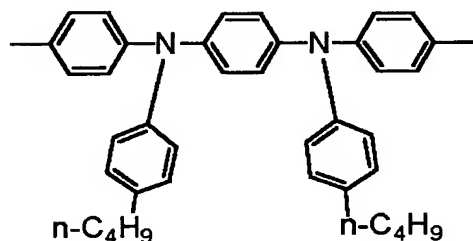
【0002】

【従来の技術】

高分子量の発光材料は低分子量のそれとは異なり溶媒に可溶で塗布法により発

光素子における発光層を形成できることから種々検討されており、その例として、繰り返し単位として、フェニレン基/N-フェニル-N, N-ジイル-アミノ基/フェニレン基がこの順に連結してなる繰り返し単位、フェニレン基/N-フェニル-N, N-ジイル-アミノ基/フェニレン基/N-フェニル-N, N-ジイル-アミノ基/フェニレン基がこの順に連結してなる繰り返し単位等の繰り返し単位を含む高分子化合物が知られている。

このような高分子化合物として、例えば、国際公開第99/54385号パンフレットには、N-フェニル-N, N-ジイル-アミノ基のフェニル基が、置換基として1個のブチル基を有するフェニル基である下式



の繰り返し単位とフルオレン-ジイル基からなる繰り返し単位とを含む高分子化合物が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら上記公知の高分子化合物を発光素子の発光材料として用いたときその発光素子の寿命が未だ十分でないという問題があった。

本発明の目的は、発光素子の発光材料として用いたとき寿命の一層長い発光素子を与える高分子化合物を提供することにある。

【0004】

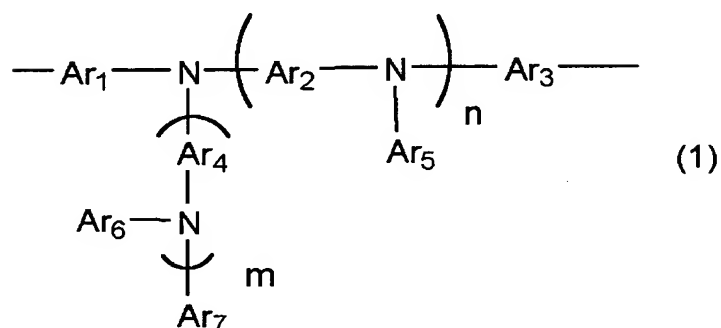
【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、N-フェニル-N, N-ジイル-アミノ基を含む繰り返し単位のN-フェニル-N, N-ジイル-アミノ基のフェニル基が全て、3～5個の置換基を有するフェニル基である高分子化合物を発光素子の発光材料として用いることにより該発光素子の寿命が向上す

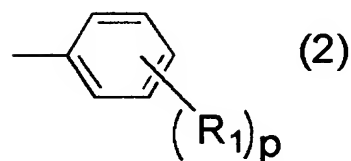
ることを見出し、本発明を完成した。

【0005】

すなわち本発明は、下記式（１）で示される繰り返し単位を含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ である高分子化合物に関する。



〔式中、Ar₁、Ar₂、Ar₃およびAr₄は、それぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基を表す。Ar₅、Ar₆およびAr₇は、それぞれ独立に下記式(2)で表される基を表す。nおよびmはそれぞれ独立に0または1を表し、0 ≤ n + m ≤ 1である。



(式中、 R_1 は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を表す。pは、3～5の整数を表す。)]

【 0 0 0 6 】

【発明の実施の形態】

上記式 (1) において、 $A r_1$ 、 $A r_2$ 、 $A r_3$ および $A r_4$ は、それぞれ独立に

アリーレン基または2価の複素環基を表す。

【0007】

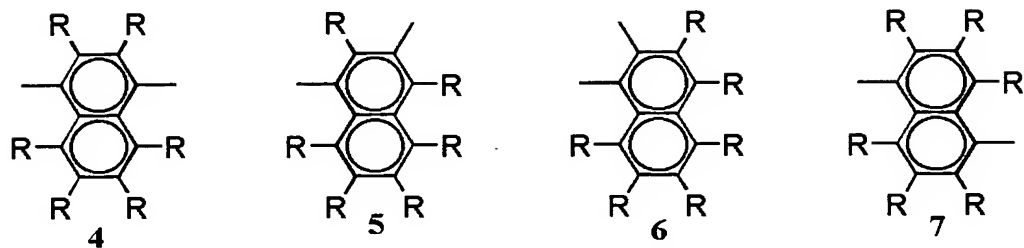
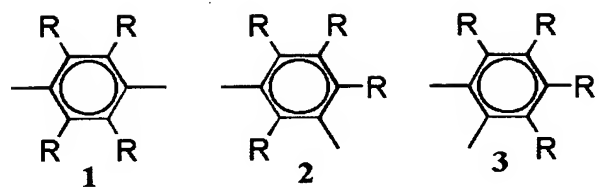
ここに、アリーレン基とは、芳香族炭化水素から、水素原子2個を除いた原子団であり、縮合環をもつもの、独立したベンゼン環または縮合環2個以上が直接またはビニレン等の基を介して結合したものも含まれる。アリーレン基は置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基、シアノ基等が挙げられ、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基が好ましい。

無置換のアリーレン基の炭素数は通常6～60程度であり、好ましくは6～20である。

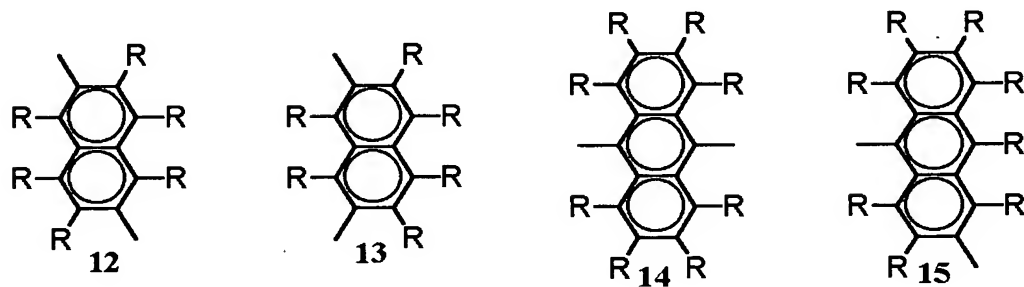
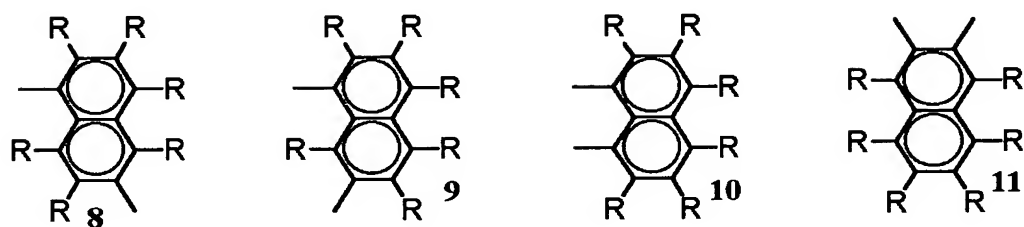
【0008】

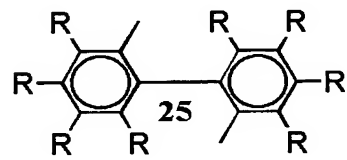
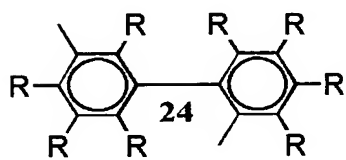
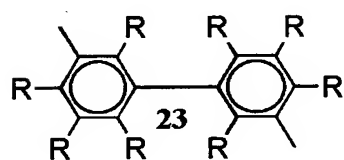
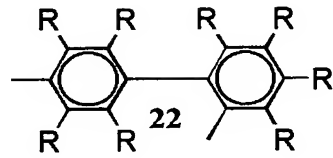
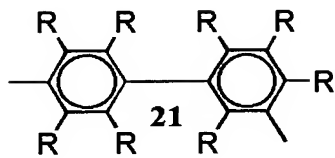
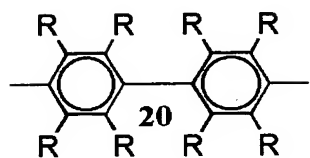
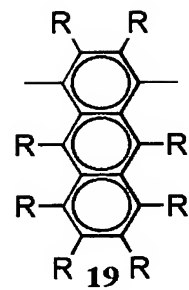
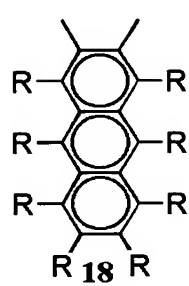
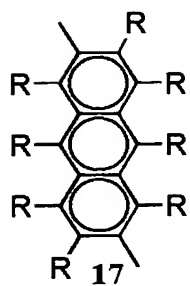
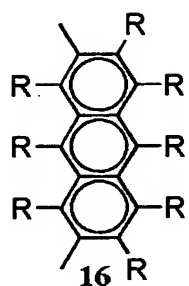
アリーレン基としては、フェニレン基（例えば、下図の式1～3）、ナフタレンジイル基（下図の式4～13）、アントラセレンジイル基（下図の式14～19）、ビフェニルージイル基（下図の式20～25）、ターフェニルージイル基（下図の式26～28）、縮合環化合物基（下図の式29～35）、フルオレンージイル基（下図の式36～38）、インデノフルオレンージイル（下図38A～38B）、スチルベンージイル（下図の式A～D）、ジスチルベンージイル（下図の式E，F）などが例示される。中でもフェニレン基、ビフェニルージイル基、フルオレンージイル基、スチルベンージイル基が好ましい。

【 0 0 0 9 】

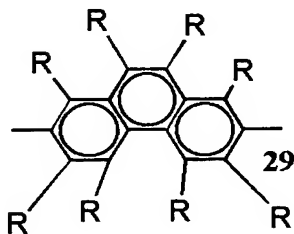
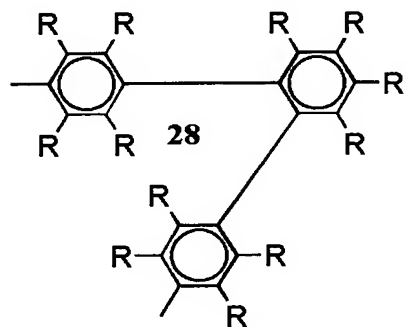
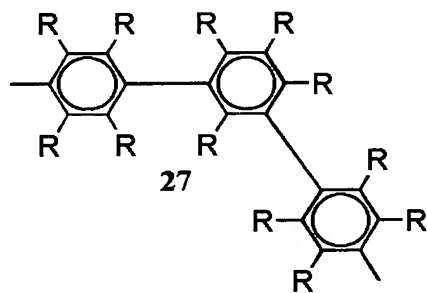
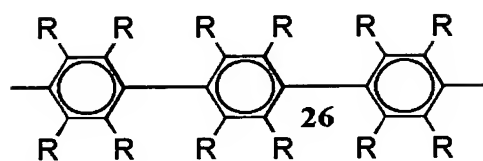


【 0 0 1 0 】

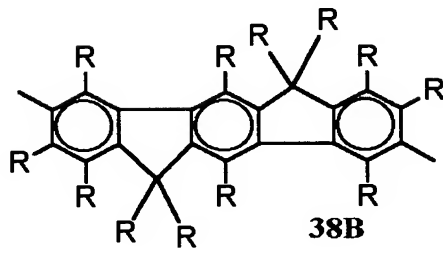
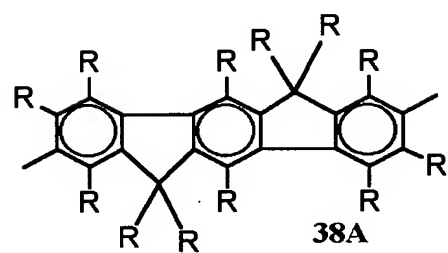
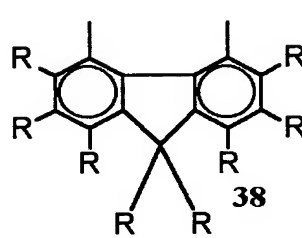
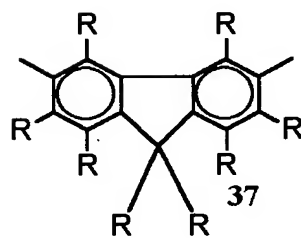
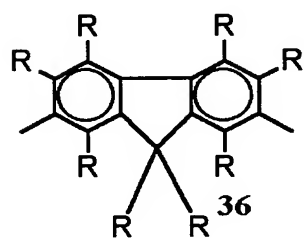
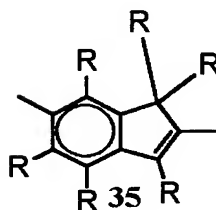
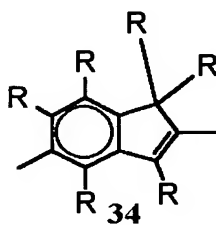
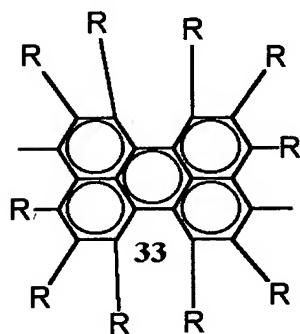
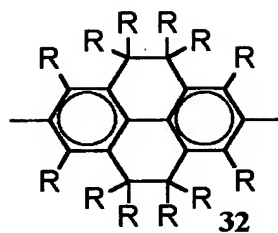
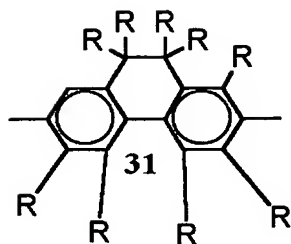
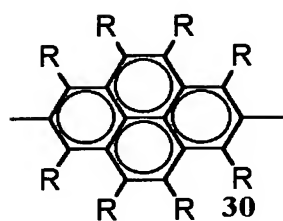


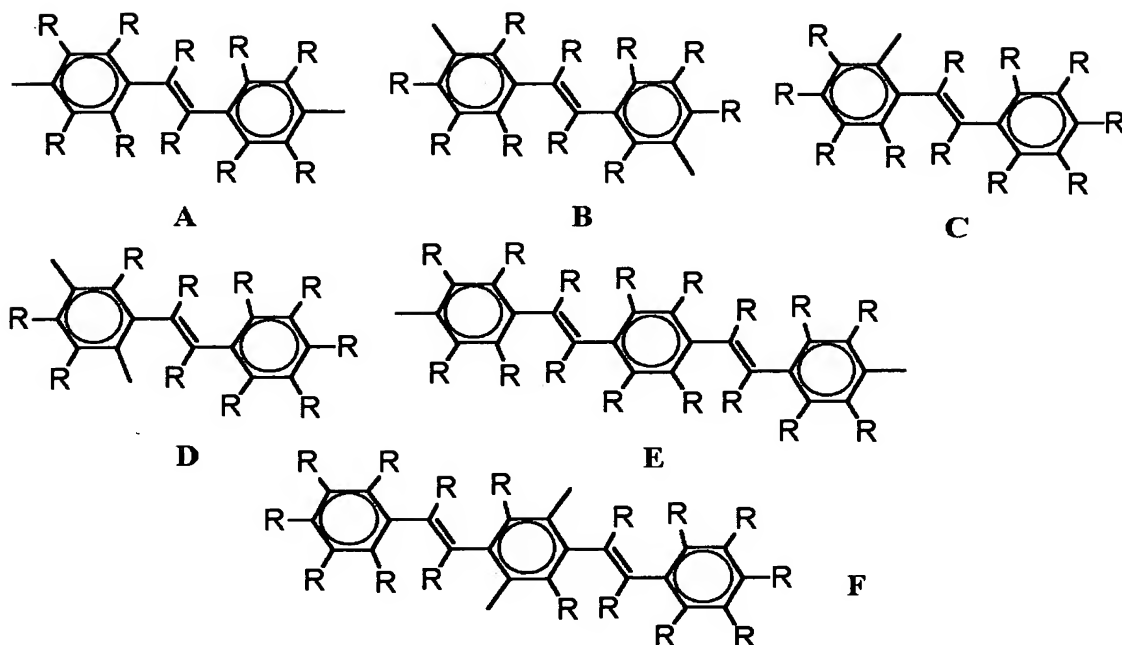


[0011]



【0012】





【0013】

本発明において、2価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子2個を除いた残りの原子団をいい、該基は置換基を有していてもよい。

ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ヒ素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。

置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基、シアノ基等が挙げられ、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基が好ましい。

無置換の2価の複素環基の炭素数は通常3～60程度である。

【 0 0 1 4 】

2 価の複素環基としては、例えば以下のものが挙げられる。

ヘテロ原子として、窒素を含む 2 価の複素環基；ピリジン—ジイル基（下図の式 3 9 ～ 4 4）、ジアザフェニレン基（下図の式 4 5 ～ 4 8）、キノリンジイル基（下図の式 4 9 ～ 6 3）、キノキサリンジイル基（下図の式 6 4 ～ 6 8）、アクリジンジイル基（下図の式 6 9 ～ 7 2）、ビピリジルジイル基（下図の式 7 3 ～ 7 5）、フェナントロリンジイル基（下図の式 7 6 ～ 7 8）、など。

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレン、ホウ素などを含みフルオレン構造を有する基（下図の式 7 9 ～ 9 3、G ～ I）。

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含みインデノフルオレン構造を有する基（下図の式 J ～ O）。

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む 5 員環複素環基：（下図の式 9 4 ～ 9 8）。

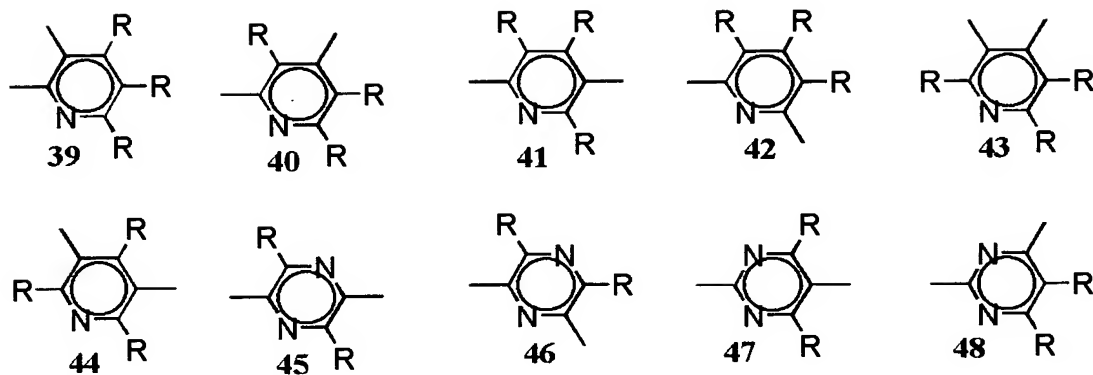
ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む 5 員環縮合複素基：（下図の式 9 9 ～ 1 1 0）。

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む 5 員環複素環基でそのヘテロ原子の α 位で結合し 2 量体やオリゴマーになっている基：（下図の式 1 1 1 ～ 1 1 2）。

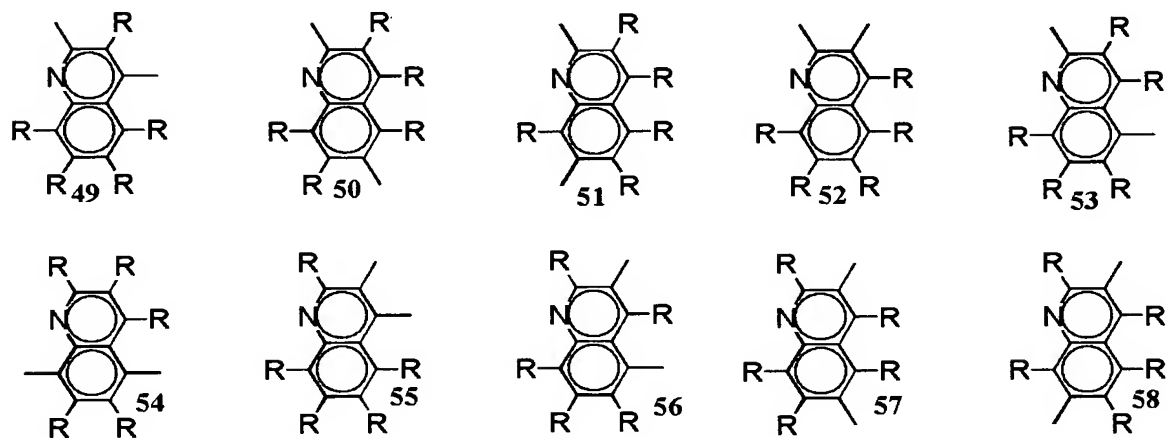
ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む 5 員環複素環基でそのヘテロ原子の α 位でフェニル基に結合している基：（下図の式 1 1 3 ～ 1 1 9）。

ヘテロ原子として酸素、窒素、硫黄、などを含む 5 員環縮合複素環基にフェニル基やフリル基、チエニル基が置換した基：（下図の式 1 2 0 ～ 1 2 5）。

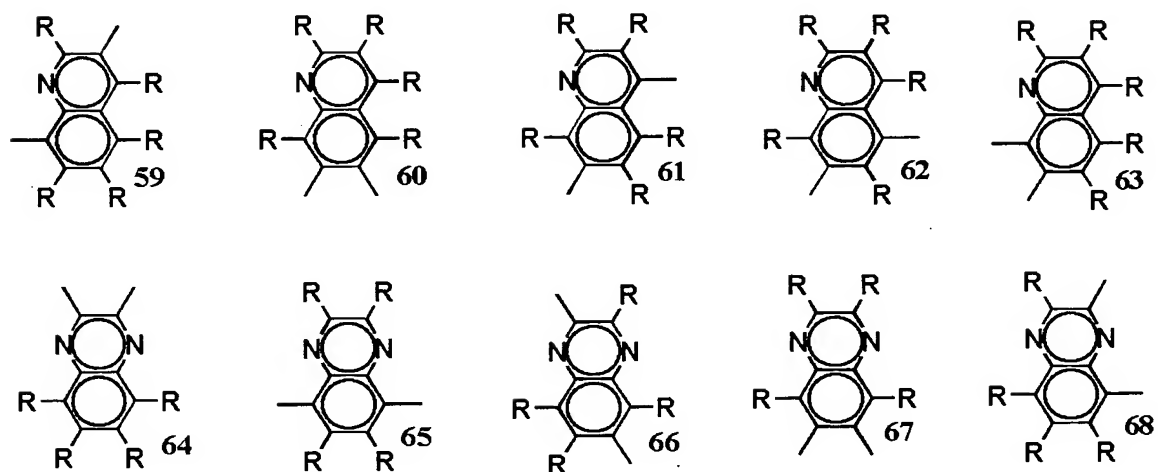
【0015】



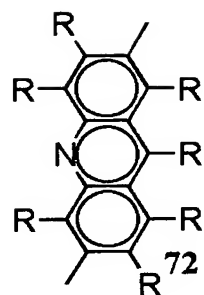
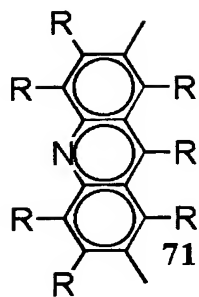
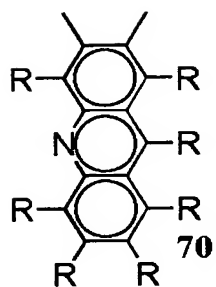
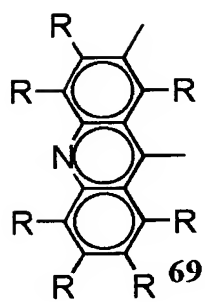
【0016】



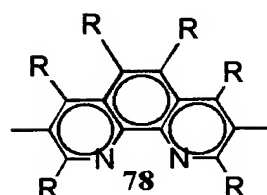
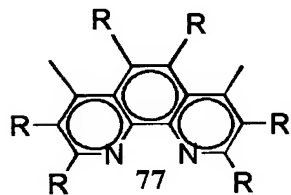
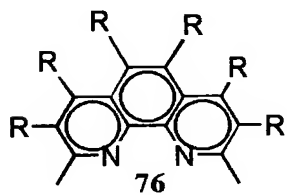
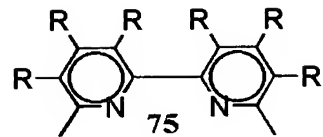
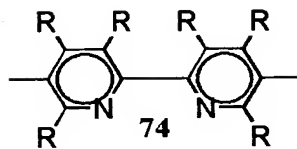
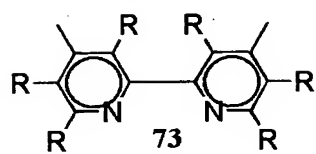
【0017】



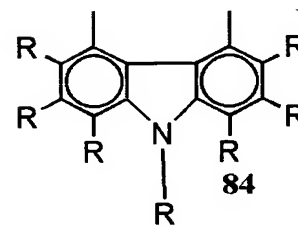
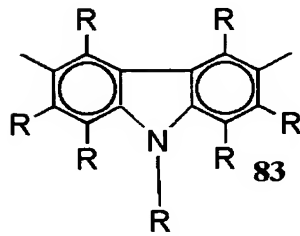
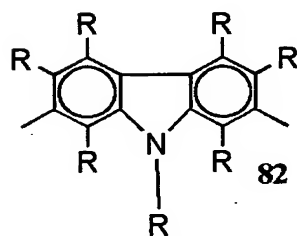
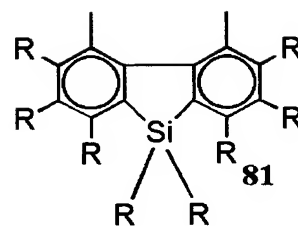
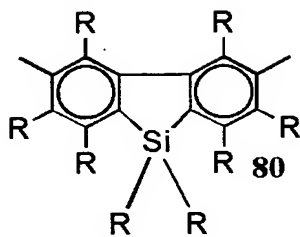
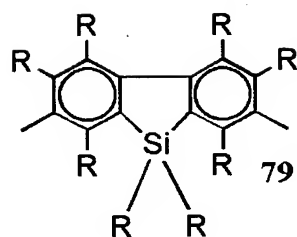
【 0 0 1 8 】



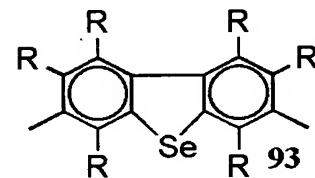
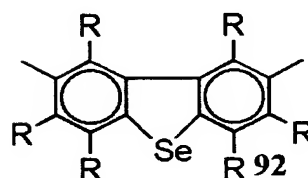
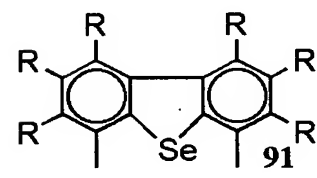
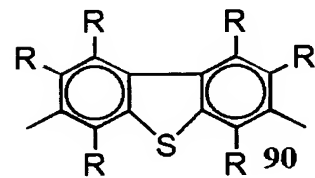
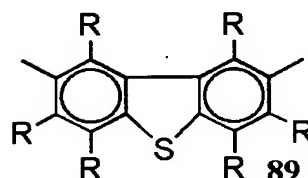
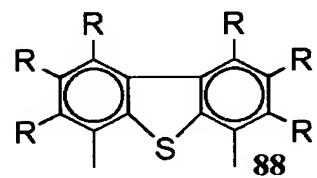
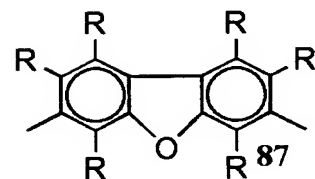
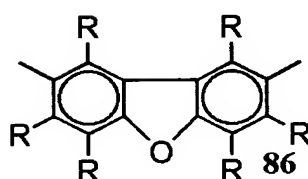
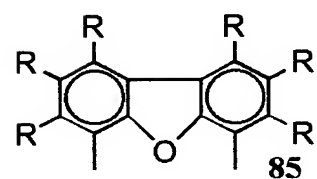
【 0 0 1 9 】



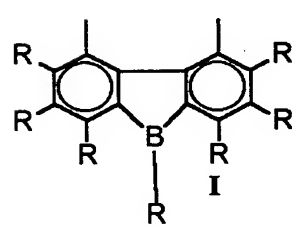
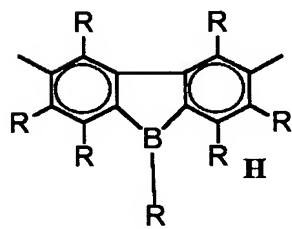
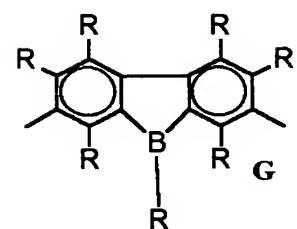
【0020】



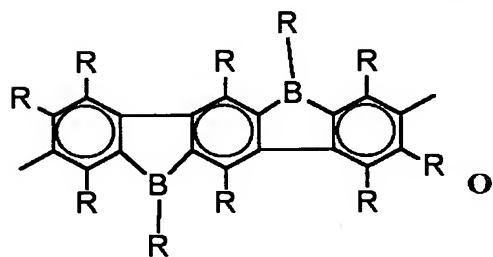
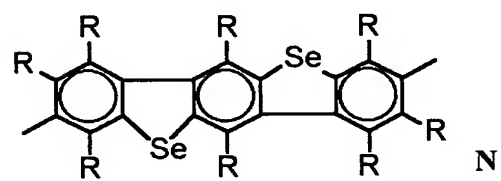
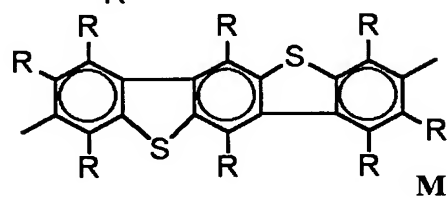
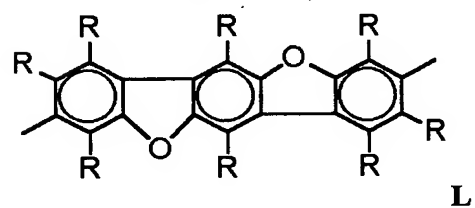
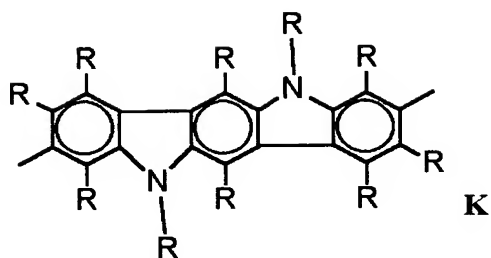
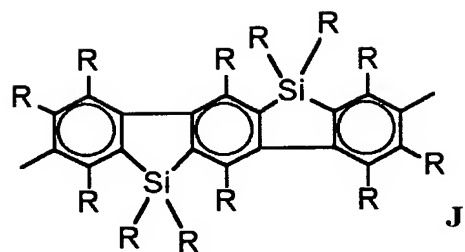
【0021】



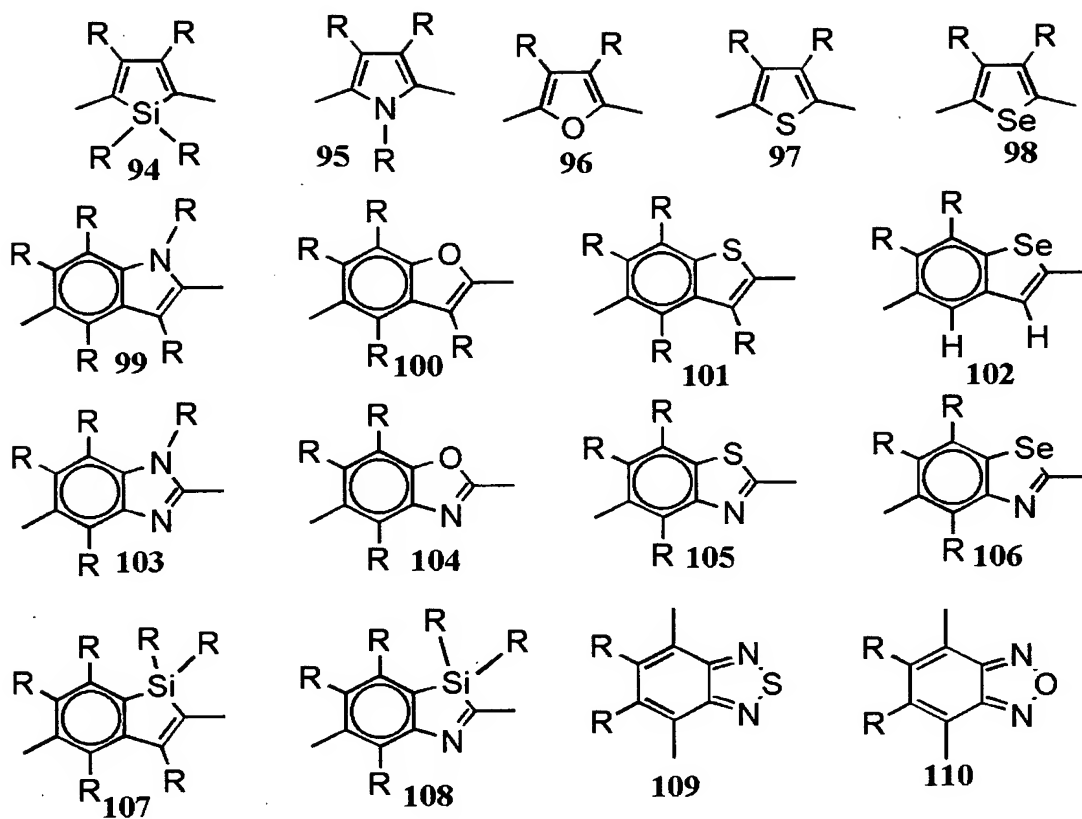
【0022】



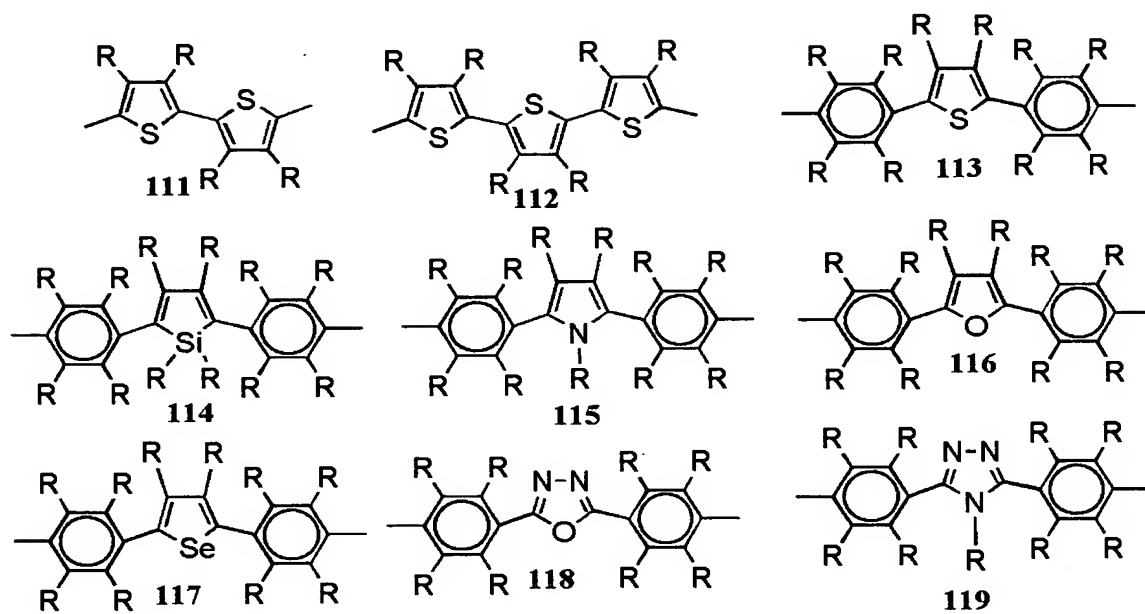
[0 0 2 3]



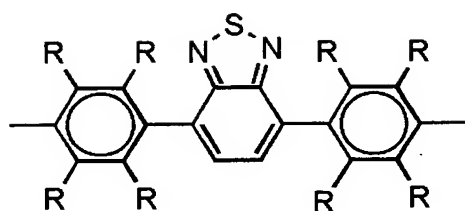
【0024】



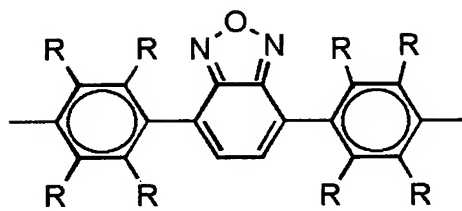
【0025】



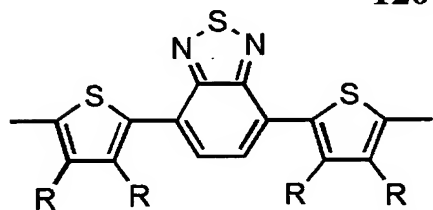
【 0 0 2 6 】



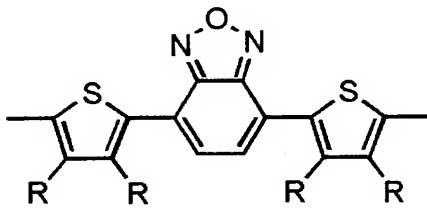
120



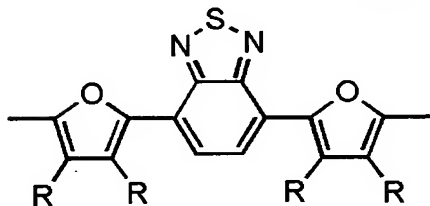
121



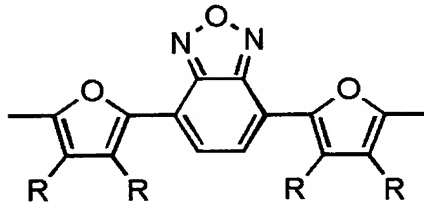
122



123



124



125

【 0 0 2 7 】

上記の式 1～125、G～O において、R はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基、またはシアノ基を示す。

【 0 0 2 8 】

ここに、アルキル基としては、直鎖、分岐または環状のいずれでもよい。炭素数は通常 1～20 程度であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、ラウリル基、トリフルオロ

メチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基が好ましい。

【0029】

アルコキシ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよい。炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、メトキシメチルオキシ基、2-メトキシエチルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基が好ましい。

【0030】

アルキルチオ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよい。炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、i-プロピルチオ基、ブチルチオ基、i-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基、トリフルオロメチルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基が好ましい。

【0031】

アリール基は、炭素数は通常6～60程度であり、具体的には、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基 ($C_1 \sim C_{12}$ は、炭素数1～12であることを示

す。以下も同様である。)、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、ペンタフルオロフェニル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基が好ましい。ここに、アリール基とは、芳香族炭化水素から、水素原子1個を除いた原子団である。ここに芳香族炭化水素としては、縮合環をもつもの、独立したベンゼン環または縮合環2個以上が直接またはビニレンなどの基を介して結合したものが含まれる。

$C_1 \sim C_{12}$ アルコキシとして具体的には、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、*i*-プロピルオキシ、ブトキシ、*i*-ブトキシ、*t*-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、3, 7-ジメチルオクチルオキシ、ラウリルオキシなどが例示される。

$C_1 \sim C_{12}$ アルキルとして具体的には、メチル、エチル、プロピル、*i*-プロピル、ブチル、*i*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、3, 7-ジメチルオクチル、ラウリルなどが例示される。

【0032】

アリールオキシ基としては、炭素数は通常6～60程度であり、具体的には、フェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、ペンタフルオロフェニルオキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基が好ましい。

【0033】

アリールチオ基としては、炭素数は通常6～60程度であり、具体的には、フェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルチオ基が好ましい。

【0034】

アリールアルキル基は、炭素数は通常 7～60 程度であり、具体的には、フェニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基、フェニルヘプチル基、フェニルオクチル基などのフェニル-C₁～C₁₂アルキル基、フェニル-C₁～C₁₂アルキル基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルキル基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルキル基、1-ナフチル-C₁～C₁₂アルキル基、2-ナフチル-C₁～C₁₂アルキル基などが例示され、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルキル基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルキル基が好ましい。

【0035】

アリールアルコキシ基は、炭素数は通常 7～60 程度であり、具体的には、フェニルメトキシ基、フェニルエトキシ基、フェニルブトキシ基、フェニルペンチロキシ基、フェニルヘキシロキシ基、フェニルヘプチロキシ基、フェニルオクチロキシ基などのフェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基、1-ナフチル-C₁～C₁₂アルコキシ基、2-ナフチル-C₁～C₁₂アルコキシ基などが例示され、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルコキシ基が好ましい。

【0036】

アリールアルキルチオ基は、炭素数は通常 7～60 程度であり、具体的には、フェニル-C₁～C₁₂アルキルチオ基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルキルチオ基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルキルチオ基、1-ナフチル-C₁～C₁₂アルキルチオ基、2-ナフチル-C₁～C₁₂アルキルチオ基などが例示され、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₁～C₁₂アルキルチオ基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₁～C₁₂アルキルチオ基が好ましい。

【0037】

アリールアルケニル基は、炭素数は通常 8～60 程度であり、具体的には、フェニル-C₂～C₁₂アルケニル基、C₁～C₁₂アルコキシフェニル-C₂～C₁₂アルケニル基、C₁～C₁₂アルキルフェニル-C₂～C₁₂アルケニル基、1-ナフチル-C₂～C₁₂アルケニル基、2-ナフチル-C₂～C₁₂アルケニル基などが例示

され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルケニル基が好ましい。

【 0 0 3 8 】

アリールアルキニル基は、炭素数は通常 8 ～ 6 0 程度であり、具体的には、フェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、1-ナフチル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、2-ナフチル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_2 \sim C_{12}$ アルキニル基が好ましい。

【 0 0 3 9 】

置換アミノ基は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または 1 価の複素環基から選ばれる 1 個または 2 個の基で置換されたアミノ基をいい、炭素数は通常 1 ～ 6 0 程度である。具体的には、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、i-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、i-ブチルアミノ基、t-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、ジシクロペンチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ピロリジル基、ピペリジル基、ジトリフルオロメチルアミノ基フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基、ペンタフルオロフェニルアミノ基、ピリジルアミノ基、ピリダジニルアミノ基、ピリミジルアミノ基、ピラジルアミノ基、トリアジルアミノ基フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルアミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基、ジ($C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル)アミノ基、1-ナフチル

-C₁~C₁₂アルキルアミノ基、2-ナフチル-C₁~C₁₂アルキルアミノ基、カルバゾイル基などが例示される。

【 0 0 4 0 】

置換シリル基は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基は置換基から選ばれる1、2または3個の基で置換されたシリル基をいい、炭素数は通常1~60程度である。

具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリーi-プロピルシリル基、ジメチル-i-プロピルシリル基、ジエチル-i-プロピルシリル基、t-ブチルシリルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシル-ジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3,7-ジメチルオクチル-ジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基、フェニル-C₁~C₁₂アルキルシリル基、C₁~C₁₂アルコキシフェニル-C₁~C₁₂アルキルシリル基、C₁~C₁₂アルキルフェニル-C₁~C₁₂アルキルシリル基、1-ナフチル-C₁~C₁₂アルキルシリル基、2-ナフチル-C₁~C₁₂アルキルシリル基、フェニル-C₁~C₁₂アルキルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリーp-キシリルシリル基、トリベンジルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、t-ブチルジフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリプロピルオキシシリル基、トリーi-プロピルシリル基、ジメチル-i-プロピルシリル基、メチルジメトキシシリル基、エチルジメトキシシリル基、などが例示される。

【 0 0 4 1 】

置換シリルオキシ基は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基から選ばれる1、2または3個の基で置換されたシリルオキシ基をいい、炭素数は通常1~60程度である。

具体的には、トリメチルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、トリプロピルシリルオキシ基、トリーi-プロピルシリルオキシ基、ジメチル-i-プロピルシリルオキシ基、ジエチル-i-プロピルシリルオキシ基、t-ブチル

シリルジメチルシリルオキシ基、ペンチルジメチルシリルオキシ基、ヘキシルジメチルシリルオキシ基、ヘプチルジメチルシリルオキシ基、オクチルジメチルシリルオキシ基、2-エチルヘキシルジメチルシリルオキシ基、ノニルジメチルシリルオキシ基、デシルジメチルシリルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルジメチルシリルオキシ基、ラウリルジメチルシリルオキシ基、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリルオキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリルオキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリルオキシ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリルオキシ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルシリルオキシ基、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキルジメチルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、トリ-p-キシリルシリルオキシ基、トリベンジルシリルオキシ基、ジフェニルメチルシリルオキシ基、t-ブチルジフェニルシリルオキシ基、ジメチルフェニルシリルオキシ基、トリメトキシシリルオキシ基、トリエトキシシリルオキシ基、トリプロピルオキシシリルオキシ基、トリ-i-プロピルシリルオキシ基、ジメチル-i-プロピルシリルオキシ基、メチルジメトキシシリルオキシ基、エチルジメトキシシリルオキシ基、などが例示される。

【 0 0 4 2 】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示される。

【 0 0 4 3 】

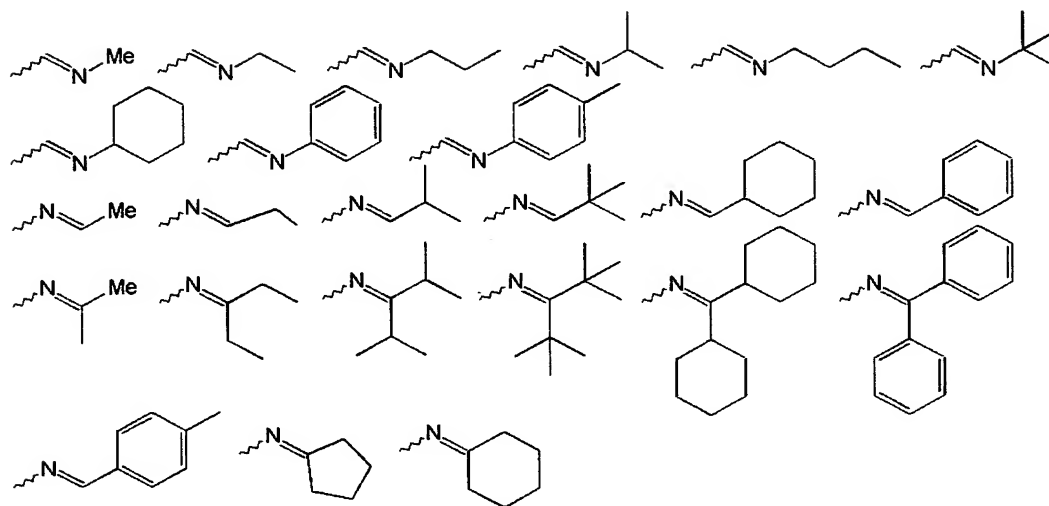
アシル基は、炭素数は通常2～20程度であり、具体的には、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロベンゾイル基などが例示される。

【 0 0 4 4 】

アシルオキシ基は、炭素数は通常2～20程度であり、具体的には、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、ペンタフルオロベンゾイルオキシ基などが例示される。

【 0 0 4 5 】

イミノ基は、炭素数2～20程度であり、具体的には、以下の基などが例示される。

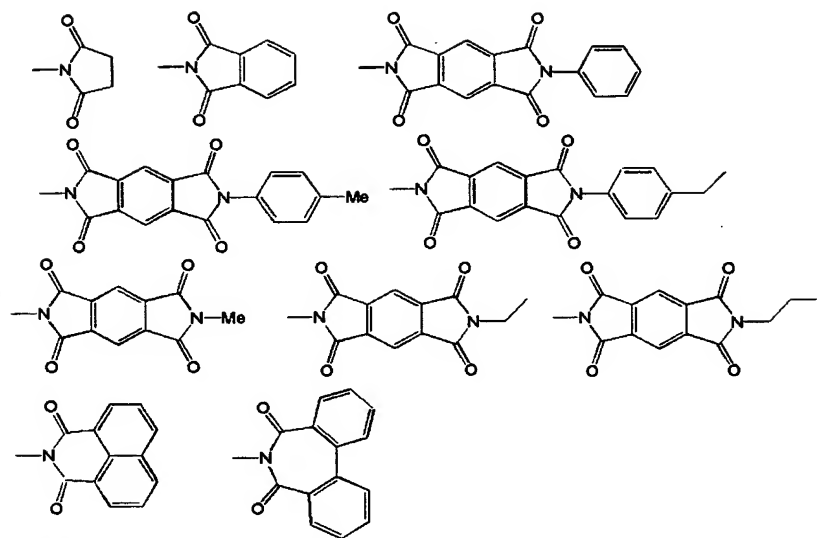


【0046】

アミド基は、炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、ホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオアミド基、ブチロアミド基、ベンズアミド基、トリフルオロアセトアミド基、ペンタフルオロベンズアミド基、ジホルムアミド基、ジアセトアミド基、ジプロピオアミド基、ジブチロアミド基、ジベンズアミド基、ジトリフルオロアセトアミド基、ジペンタフルオロベンズアミド基などが例示される。

【0047】

イミド基は、炭素数は4～20程度であり、具体的には、以下の基などが例示される。



上記例示において、Me はメチル基を示す。

【 0 0 4 8 】

1価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子1個を除いた残りの原子団をいい、該基は、置換基を有していてもよい。

無置換の1価の複素環基の炭素数は通常4～60程度であり、好ましくは4～20である。

1価の複素環基としては、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基などが例示され、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルチエニル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルピリジル基が好ましい。

【 0 0 4 9 】

置換カルボキシ基は、通常炭素数2～60程度であり、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基で置換されたカルボキシ基をいい、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、*i*-プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、*i*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、ペンチロキシカルボニル基、ヘキシロキシカルボニル基、シクロヘキシロキシカルボニル基、ヘプチロキシカルボニル基、オクチロキシカルボニル基、2-エチルヘキシロキシカルボニル基、ノニロキシカルボニル基、デシロキシカルボニル基、3, 7-ジメチルオクチロキシカルボニル基、ドデシロキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、

ル基、ペンタフルオロエトキシカルボニル基、パーフルオロブトキシカルボニル基、パーフルオロヘキシルオキシカルボニル基、パーフルオロオクチルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基、ピリジルオキシカルボニル基、などが挙げられる。なお該アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基は置換基を有していてもよい。この場合、置換基の炭素数は含まれない。

【0050】

上記の例において、1つの構造式中に複数のRを有しているが、それらは同一であってもよいし、異なってもよい。溶媒への溶解性を高めるためには、1つの構造式中の複数のRのうち少なくとも一つが水素原子以外であることが好ましく、また置換基を含めた繰り返し単位の形状の対称性が少ないことが好ましい。また、1つの構造式中のRの1つ以上が環状または分岐のあるアルキル基を含む基であることが好ましい。複数のRが連結して環を形成していてもよい。

また、上記式においてRがアルキル基含む置換基においては、該アルキル基は直鎖、分岐または環状のいずれかまたはそれらの組み合わせであってもよく、直鎖でない場合、例えば、イソアミル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、シクロヘキシル基、4-C₁~C₁₂アルキルシクロヘキシル基などが例示される。

さらに、アルキル基を含む基のアルキル基のメチル基やメチレン基がヘテロ原子や一つ以上のフッ素で置換されたメチル基やメチレン基で置き換えられていてもよい。それらのヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などが例示される。

さらに、Rがアリール基や複素環基をその一部に含む場合は、それらがさらに1つ以上の置換基を有していてもよい。

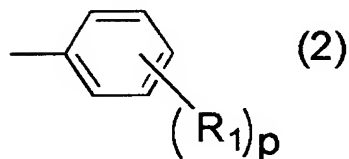
【0051】

上記式(1)において、Ar₁、Ar₂、Ar₃、Ar₄がアリーレン基であることが好ましく、置換または無置換のフェニレン基、置換または無置換のビフェニルジイル基、置換または無置換のフルオレンジイル基、置換または無置換のステチルベンジイル基であることがより好ましく、無置換のフェニレン基であるこ

とがより好ましい。

【 0 0 5 2 】

上記式 (1) において、 Ar_5 、 Ar_6 および Ar_7 は、それぞれ独立に下記式 (2) で示される基である。



【 0 0 5 3 】

上記式 (2) において、 R_1 はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を表す。 p は、3 ～ 5 の整数を表す。複数の R_1 は同一でも異なってもよい。

【 0 0 5 4 】

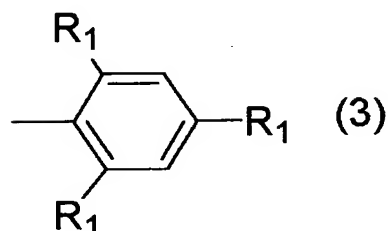
ここでアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基は前記と同じ意味を表す。

【 0 0 5 5 】

中でも、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基が好ましく、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基である。

【 0 0 5 6 】

式(2)において、 p が3であり、 R_1 が、結合手に対して、パラ位と2個のオルト位とに置換している基、即ち、
下記式(3)で示される基が好ましい。



式中、 R_1 は前記と同じ意味を表す。
複数の R_1 は同一でも異なってもよい。

【0057】

また上記式(1)において、 n および m はそれぞれ独立に0または1を表し、 $0 \leq n + m \leq 1$ であり、好ましくは $m + n = 1$ である。

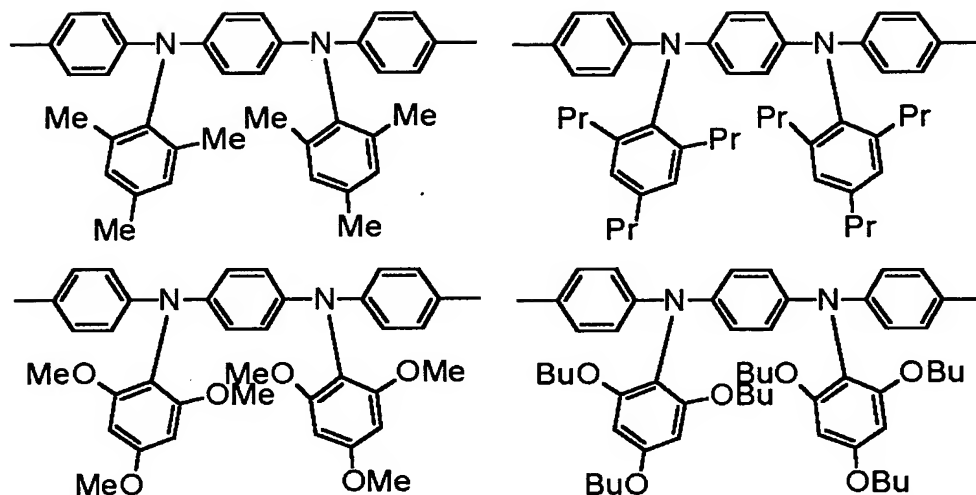
【0058】

前記式(1)の繰り返し単位の中では、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 および Ar_4 がそれぞれ独立にアリーレン基であり、かつ $m + n = 1$ であるものが好ましい。

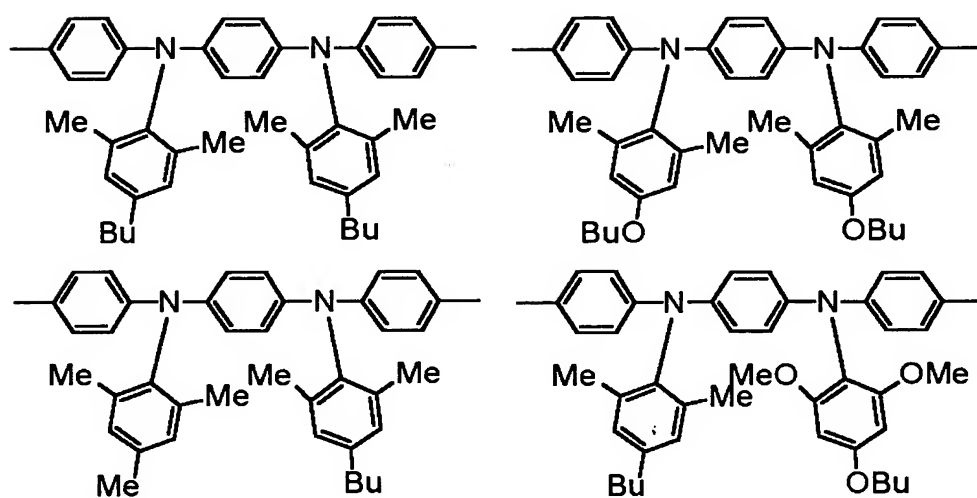
中でもアリーレン基が、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基で置換されていてもよいフェニレン基、ビフェニルジイル基、フルオレンージイル基、スチルベンージイル基であるものが好ましく、無置換のフェニレン基であるものがさらに好ましい。

【0059】

前記式(1)で示される繰り返し単位的具体例として、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 および Ar_4 がそれぞれ独立に無置換のフェニレン基であり、 $m = 0$ 、 $n = 1$ のものとしては、以下のものが挙げられる。

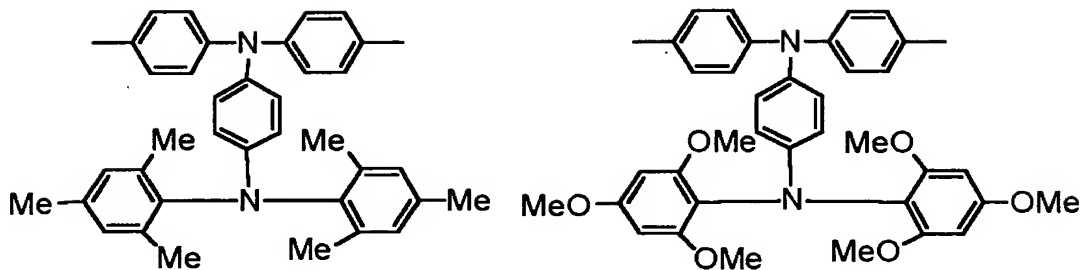


【 0 0 6 0 】

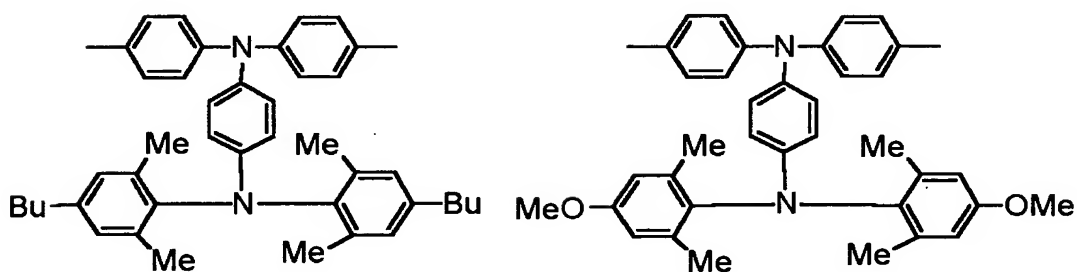


【 0 0 6 1 】

前記式(1)で示される繰り返し単位的具体例として、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 および Ar_4 がそれぞれ独立に無置換のフェニレン基であり、 $n=1$ 、 $n=0$ のものとしては、以下のものが挙げられる。



【 0 0 6 2 】



【 0 0 6 3 】

上記式中、それぞれMeはメチル基を、Prはプロピル基を、Buはブチル基を、MeOはメトキシ基を、BuOはブチルオキシ基を示す。

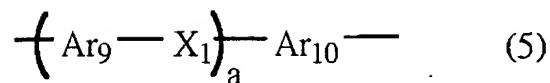
【 0 0 6 4 】

本発明の高分子化合物において、式(1)で示される繰り返し単位の量は、本発明の高分子化合物の有する全繰り返し単位に対して、通常1～100モル%であり、好ましくは10～90モル%である。

【 0 0 6 5 】

本発明の高分子化合物が含むことができる、式(1)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位としては、下記式(4)、式(5)、式(6)または式(7)で示される繰り返し単位が好ましい。





上記式において、 Ar_8 、 Ar_9 、 Ar_{10} および Ar_{11} はそれぞれ独立にアリーレン基、2価の複素環基または金属錯体構造を有する2価の基を示す。 X_1 、 X_2 および X_3 はそれぞれ独立に $-\text{CR}_2=\text{CR}_3-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}_4)-$ 、または $-(\text{SiR}_5\text{R}_6)_b-$ を示す。 R_2 および R_3 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。 R_4 、 R_5 および R_6 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基またはアリールアルキル基を示す。 a は0～2の整数を示す。 b は1～12の整数を示す。

【0066】

ここでアリーレン基、2価の複素環基は、前記の通りである。

【0067】

金属錯体構造を有する2価の基とは、有機配位子を有する金属錯体の有機配位子から水素原子を2個除いた残りの2価の基をいう。

有機配位子を有する金属錯体の有機配位子の炭素数は、通常4～60程度である。有機配位子としては、例えば、8-キノリノールおよびその誘導体、ベンゾキノリノールおよびその誘導体、2-フェニルピリジンおよびその誘導体、2-フェニルベンゾチアゾールおよびその誘導体、2-フェニルベンゾキサゾールおよびその誘導体、ポルフィリンおよびその誘導体などが挙げられる。

有機配位子を有する金属錯体の中心金属としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、ベリリウム、イリジウム、白金、金、ユーロピウム、テルビウムなどが挙げられる。

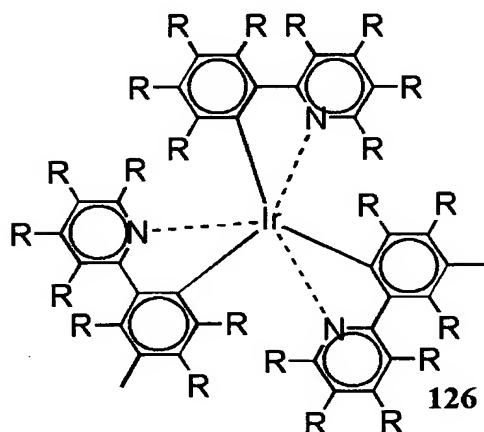
有機配位子を有する金属錯体としては、低分子の蛍光材料、燐光材料として公知

のもの、いわゆる三重項発光錯体などが挙げられる。

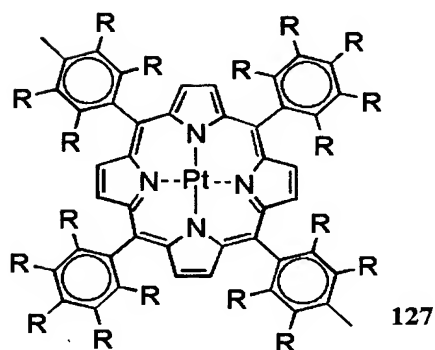
【 0 0 6 8 】

金属錯体構造を有する 2 価の基としては、例えば、以下の (1 2 6 ~ 1 3 2) が例示される。

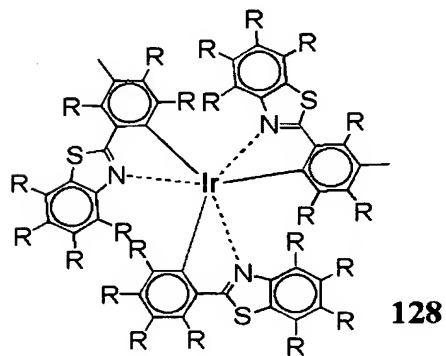
【 0 0 6 9 】



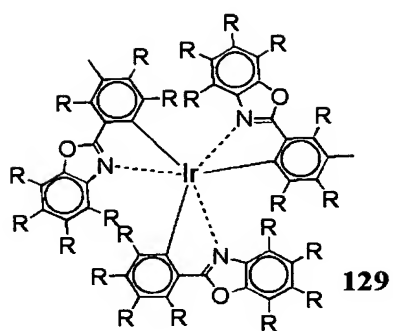
【 0 0 7 0 】



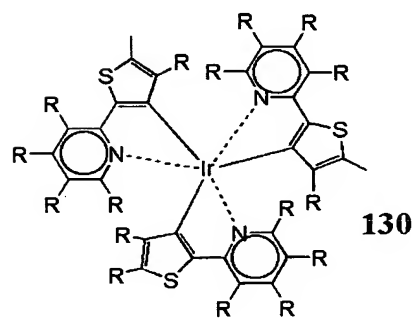
【 0 0 7 1 】



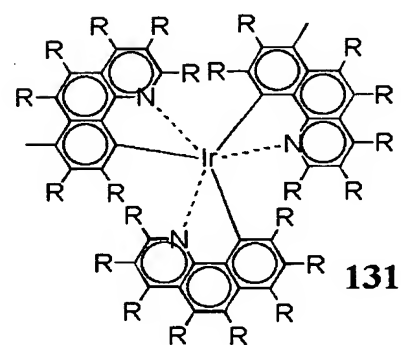
【 0 0 7 2 】



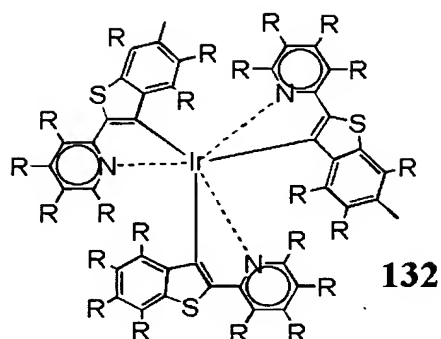
【 0 0 7 3 】



【 0 0 7 4 】



【0075】



式中、Rは前記式1～125のそれと同じ意味を表す

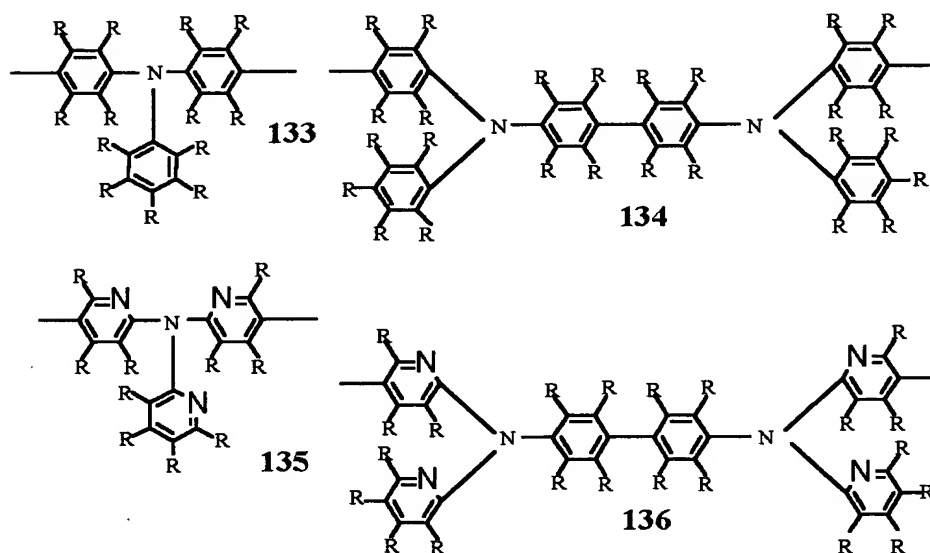
【0076】

本発明の高分子化合物が含むことができる、式(1)で示される繰り返し単位以外繰り返し単位の中では、上記式(4)、式(5)で示される繰り返し単位が好ましい。

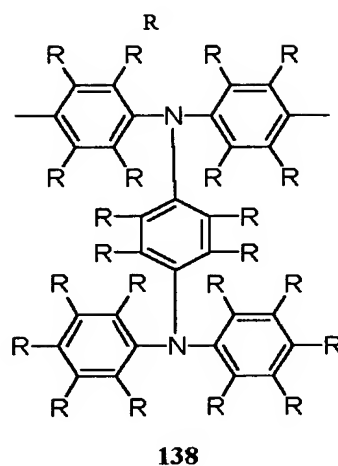
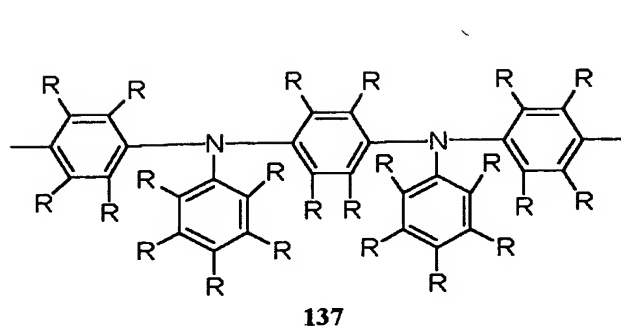
【0077】

上記式(5)で示される繰り返し単位的具体例としては、下図(式133～140)が挙げられる。

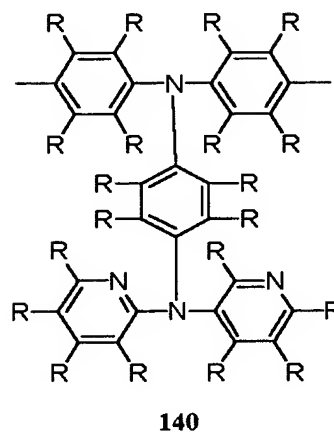
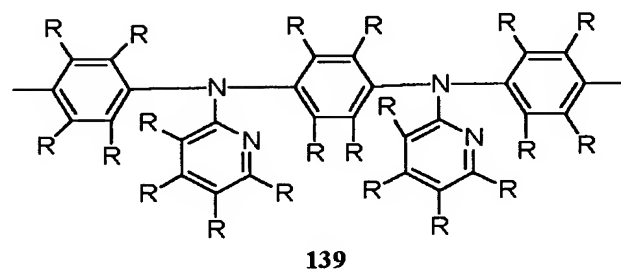
【0078】



【 0 0 7 9 】



【 0 0 8 0 】

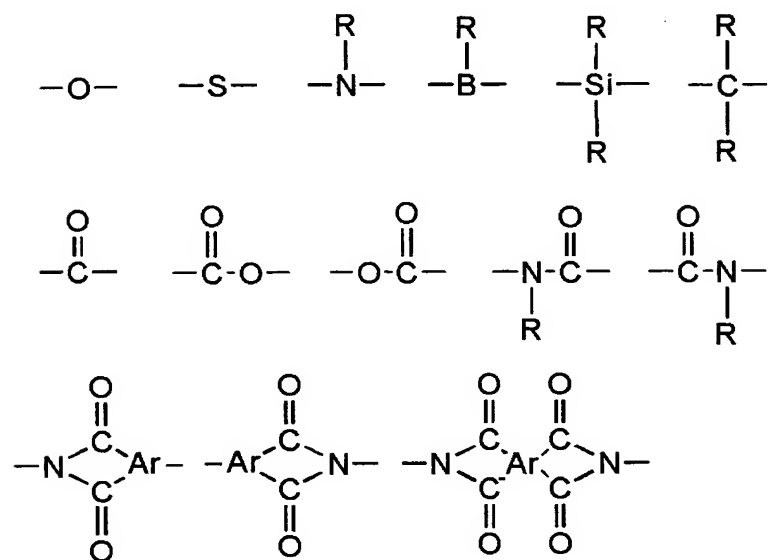


上記式においてRは、前記式1～132のそれと同じ意味を表す。

【 0 0 8 1 】

なお、本発明の高分子化合物は、蛍光特性や電荷輸送特性を損なわない範囲で、式(1)～式(7)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。また、繰り返し単位が、非共役の単位で連結されていてもよいし、繰り返し単位にそれらの非共役部分が含まれていてもよい。非共役の単位としては、

以下に示すもの、および以下に示すもののうち2つ以上を組み合わせたものなどが例示される。ここで、Rは前記のものと同じ置換基から選ばれる基であり、Arは炭素数6～60個の炭化水素基を示す。



【0082】

本発明の高分子化合物は、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。蛍光の量子収率の高い発光材料を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。本発明の高分子化合物には、主鎖に枝分かれがあり、末端部が3つ以上ある場合やデンドリマーも含まれる。

【0083】

また、本発明の高分子化合物の末端基は、重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるので、安定な基で保護されていてよい。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものが好ましく、例えば、炭素-炭素結合を介してアリール基または複素環基と結合している構造が例示される。具体的には、特開平9-45478号公報の化10に記載の置換基等が例示される。

【 0 0 8 4 】

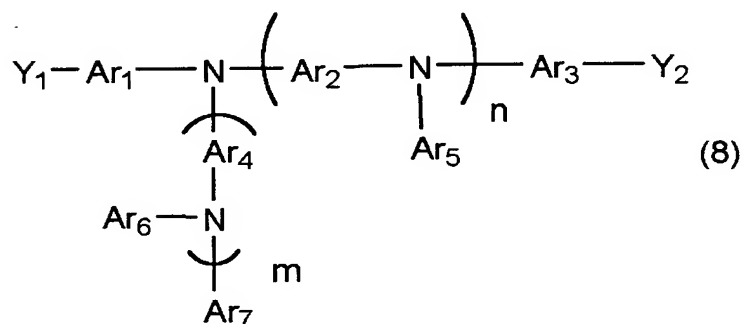
本発明の高分子化合物のポリスチレン換算の数平均分子量は $10^3 \sim 10^8$ であり、好ましくは $10^4 \sim 10^6$ である。

【 0 0 8 5 】

本発明の高分子化合物に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、*n*-ブチルベンゼンなどが例示される。高分子化合物の構造や分子量にもよるが、通常は本発明の高分子化合物をこれらの溶媒に 0.1 重量%以上溶解させることができる。

【 0 0 8 6 】

本発明の高分子化合物は、例えば、下記式 (8) で示される化合物を原料の一つとして縮合重合させることにより製造することができる。



式中、 Ar_1 、 Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 、 n および m は前記と同じ意味を表す。 Y_1 および Y_2 はそれぞれ独立に式 (8) で示される化合物の縮合重合反応に関与する置換基を表す。

【 0 0 8 7 】

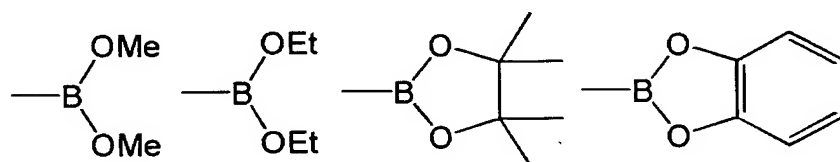
縮合重合反応に関与する置換基としては、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、ホウ酸基、ホルミル基、シアノ基、ビニル基等があげられる。

【 0 0 8 8 】

ここでアルキルスルホネート基としては、メタンスルホネート基、エタンスルホネート基、トリフルオロメタンスルホネート基などが例示され、アリールスルホネート基としては、ベンゼンスルホネート基、p-トルエンスルホネート基などが例示され、アリールアルキルスルホネート基としては、ベンジルスルホネート基などが例示される。

【 0 0 8 9 】

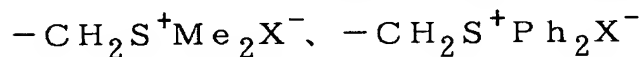
ホウ酸エステル基としては、下記式で示される基が例示される。



式中、Me はメチル基を、Et はエチル基を示す。

【 0 0 9 0 】

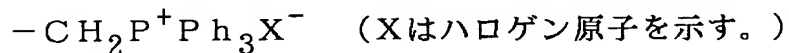
スルホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



(X はハロゲン原子を示し、Ph はフェニル基を示す。)

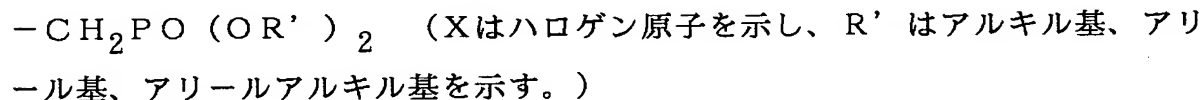
【 0 0 9 1 】

ホスホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



【 0 0 9 2 】

ホスホネートメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



【 0 0 9 3 】

モノハロゲン化メチル基としては、フッ化メチル基、塩化メチル基、臭化メチル基、ヨウ化メチル基が例示される。

【 0 0 9 4 】

縮合重合反応に関与する置換基として好ましい置換基は重合反応の種類によって異なるが、例えば Y a m a m o t o カップリング反応などゼロ価ニッケル錯体

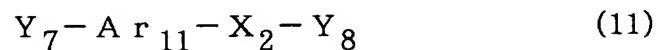
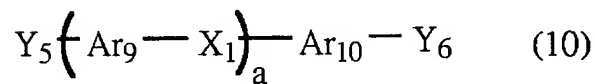
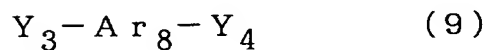
を用いる場合には、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基またはアリールアルキルスルホネート基が挙げられる。また Suzuki カップリング反応などニッケル触媒またはパラジウム触媒を用いる場合には、ハロゲン原子、ホウ酸エステル基、ホウ酸基などが挙げられる。

【 0 0 9 5 】

本発明の高分子化合物が、式 (1) で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位を有する場合には、式 (1) で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位となる、2 個の縮合重合反応に関与する置換基を有する化合物を共存させて縮合重合させればよい。

式 (1) で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位となる、縮合重合反応に関与する置換基を有する化合物としては、下記式 (9) ~ (12) の化合物が例示される。

上記式 (1) で示される化合物に加えて、下記式 (9) ~ (12) のいずれかで示される化合物を縮合重合させることにより前記式 (1) で示される繰り返し単位に加えて、順に式 (4)、式 (5)、式 (6) または式 (7) の繰り返し単位を一つ以上有する高分子化合物を製造することができる。



式中、 Ar_8 、 Ar_9 、 Ar_{10} 、 Ar_{11} 、 a 、 X_1 、 X_2 および X_3 は前記と同じ意味を表す。 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 、 Y_8 、 Y_9 および Y_{10} はそれぞれ独立に式 (1

1) ～ (14) で示される化合物の縮合重合反応に関与する置換基を示す。

【 0 0 9 6 】

本発明の高分子化合物の製造方法において、縮合重合させる反応としては、上記式 (11) ～ (14) で示される化合物の縮合重合反応に関与する置換基に応じて、既知の縮合反応を用いることができる。

【 0 0 9 7 】

本発明の高分子化合物の製造方法としては、例えば該当するモノマーから *Suzuki* カップリング反応などニッケル触媒またはパラジウム触媒により重合する方法、*Grignard* 反応により重合する方法、*Yamamoto* カップリング反応などゼロ価ニッケル錯体により重合する方法、 FeCl_3 等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法、あるいは適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による方法などが例示される。

【 0 0 9 8 】

本発明の高分子化合物が主鎖にビニレン基を有する場合には、例えば特開平 5 - 2 0 2 3 5 5 号公報に記載の方法が挙げられる。すなわち、ホルミル基を有する化合物とホスホニウムメチル基を有する化合物との、もしくはホルミル基とホスホニウムメチル基とを有する化合物の *Wittig* 反応による重合、ビニル基を有する化合物とハロゲン原子を有する化合物との *Heck* 反応による重合、モノハロゲン化メチル基を 2 つあるいは 2 つ以上有する化合物の脱ハロゲン化水素法による重縮合、スルホニウムメチル基を 2 つあるいは 2 つ以上有する化合物のスルホニウム塩分解法による重縮合、ホルミル基を有する化合物とシアノ基を有する化合物との *Knoevenagel* 反応による重合などの方法、ホルミル基を 2 つあるいは 2 つ以上有する化合物の *McMurry* 反応による重合などの方法が例示される。

本発明の高分子化合物が主鎖に三重結合を有する場合には、例えば、*Heck* 反応、*Sonogashira* 反応が利用できる。

【 0 0 9 9 】

これらのうち、*Suzuki* カップリング反応などニッケル触媒またはパラジウム触媒により重合する方法、*Grignard* 反応により重合する方法、*Y*

mamotoカップリング反応などゼロ価ニッケル錯体により重合する方法、Wittig反応による重合、Heck反応による重合、Sonogashira反応による重合およびKnoevenagel反応による重合する方法が、構造制御がしやすいので好ましい。

【0100】

より具体的に、反応条件について述べる。

Wittig反応、Horner反応、Knoevenagel反応などの場合は、化合物の官能基に対して当量以上、好ましくは1～3当量のアルカリを用いて反応させる。アルカリとしては、特に限定されないが、例えば、カリウム-*t*-ブトキシド、ナトリウム-*t*-ブトキシド、ナトリウムエチラート、リチウムメチラートなどの金属アルコラートや、水素化ナトリウムなどのハイドライド試薬、ナトリウムアミド等のアミド類等を用いることができる。溶媒としては、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン等が用いられる。反応の温度は、通常は室温から150℃程度で反応を進行させることができる。反応時間は、例えば、5分間～40時間であるが、十分に重合が進行する時間であればよく、また反応が終了した後に長時間放置する必要はないので、好ましくは10分間～24時間である。反応の際の濃度は、希薄すぎると反応の効率が悪く、濃すぎると反応の制御が難しくなるので、約0.01wt%～溶解する最大濃度の範囲で適宜選択すればよく、通常は、0.1wt%～30wt%の範囲である。Wittig反応については、“オルガニック リアクションズ (Organic Reactions)”，第14巻，270-490頁，ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.)，1965年等に記載されている。また、Knoevenagel, Wittig, 脱ハロゲン化水素反応については、マクロモレキュラー ケミストリー マクロモレキュラー シンポジウム (Makromol. Chem., Macromol. Symp.)，第12巻，229頁 (1987年) に記載されている。

【0101】

Heck反応の場合は、パラジウム触媒を用い、トリエチルアミンなどの塩基

の存在下で、モノマーを反応させる。N、N-ジメチルホルムアミドやN-メチルピロリドンなどの比較的沸点の高い溶媒を用い、反応温度は、80～160℃程度、反応時間は、1時間から100時間程度である。H e c k 反応については、例えば、ポリマー (P o l y m e r) , 第39巻, 5241-5244頁 (1998年) に記載されている。

【0102】

S o n o g a s h i r a 反応の場合は、一般的には、パラジウム触媒およびヨウ化第一銅を用い、トリエチルアミンなどの塩基の存在下で、N、N-ジメチルホルムアミド、アミン系溶媒またはエーテル系溶媒などを用いて、モノマーを反応させる。反応条件やモノマーの重合重合可能な置換基の反応性によるが、通常反応温度は-50～120℃程度、反応時間は1時間から100時間程度である。S o n o g a s h i r a 反応については、例えば、T e t r a h e d r o n L e t t e r s , 第40巻, 3347-3350頁 (1999年) 、T e t r a h e d r o n L e t t e r s , 第16巻, 4467-4470頁 (1975年) に記載されている。

【0103】

S u z u k i 反応の場合は、触媒として、例えばパラジウム [テトラキス (トリフェニルホスフィン)] 、パラジウムアセテート類などを用い、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化バリウム等の無機塩基、トリエチルアミン等の有機塩基、フッ化セシウムなどの無機塩をモノマーに対して当量以上、好ましくは1～10当量加えて反応させる。無機塩を水溶液として、2相系で反応させてもよい。溶媒としては、N、N-ジメチルホルムアミド、トルエン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどが例示される。溶媒にもよるが50～160℃程度の温度が好適に用いられる。溶媒の沸点近くまで昇温し、環流させてもよい。反応時間は1時間から200時間程度である。

S u z u k i 反応については、例えば、ケミカル レビュー (C h e m . R e v .) , 第95巻, 2457頁 (1995年) に記載されている。

【0104】

ゼロ価ニッケル錯体を用いた場合について説明する。ゼロ価ニッケル錯体とし

ては、ゼロ価ニッケル錯体を使う方法と、ニッケル塩を還元剤の存在下で反応させ、系内でゼロ価ニッケルを生成させ、反応させる方法がある。

ゼロ価ニッケル錯体としては、ビス（１，５－シクロオクタジエン）ニッケル（０）、（エチレン）ビス（トリフェニルホスフィン）ニッケル（０）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）ニッケルなどが例示され、中でも、ビス（１，５－シクロオクタジエン）ニッケル（０）が、汎用性で安価という観点で好ましい。

【 0 1 0 5 】

また、中性配位子を添加することが、収率向上の観点から好ましい。

ここに、中性配位子とは、アニオンやカチオンを有していない配位子であり、２，２’－ビピリジル、１，１０－フェナントロリン、メチレンビスオキサゾリン、Ｎ，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン等の含窒素配位子；トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェノキシホスフィン等の第三ホスフィン配位子などが例示され、汎用性、安価の点で含窒素配位子が好ましく、２，２’－ビピリジルが高反応性、高収率の点で特に好ましい。特に、重合体の収率向上の点から、ビス（１，５－シクロオクタジエン）ニッケル（０）を含む系に中性配位子として２，２’－ビピリジルを加えた系が好ましい。系内でゼロ価ニッケルを反応させる方法においては、ニッケル塩として塩化ニッケル、酢酸ニッケル等が挙げられる。還元剤としては、亜鉛、水素化ナトリウム、ヒドラジンおよびその誘導体、リチウムアルミニウムハイドライドなどが上げられ、必要に応じて添加物として、よう化アンモニウム、よう化リチウム、よう化カリウム等が用いられる。

【 0 1 0 6 】

本発明の製造方法の中で、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 、 Y_8 、 Y_9 および Y_{10} がそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基またはアリールアルキルスルホネート基であり、ゼロ価ニッケル錯体存在下で縮合重合する製造方法が好ましい。

この場合、原料化合物としては、ジハロゲン化合物、ビス（アルキルスルホネート）化合物、ビス（アリールスルホネート）化合物、ビス（アリールアルキル

スルホネート）化合物あるいはハロゲン－アルキルスルホネート化合物、ハロゲン－アリールスルホネート化合物、ハロゲン－アリールアルキルスルホネート化合物、アルキルスルホネート－アリールスルホネート化合物、アルキルスルホネート－アリールアルキルスルホネート化合物、アリールスルホネート－アリールアルキルスルホネート化合物が挙げられる。

【 0 1 0 7 】

また、本発明の製造方法の中で、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 、 Y_5 、 Y_6 、 Y_7 、 Y_8 、 Y_9 および Y_{10} がそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸基、またはホウ酸エステル基であり、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基およびアリールアルキルスルホネート基のモル数の合計（J）と、ホウ酸基およびホウ酸エステル基のモル数の合計（K）の比が実質的に1（通常 K/J は0.7から1.2の範囲）であり、ニッケル触媒またはパラジウム触媒を用いて縮合重合する製造方法が好ましい。

この場合、原料化合物の具体的な組み合わせとしては、ジハロゲン化合物、ビス（アルキルスルホネート）化合物、ビス（アリールスルホネート）化合物、ビス（アリールアルキルスルホネート）化合物とジホウ酸化合物、ジホウ酸エステル化合物が挙げられる。あるいはハロゲン－ホウ酸化合物、ハロゲン－ホウ酸エステル化合物、アルキルスルホネート－ホウ酸化合物、アルキルスルホネート－ホウ酸エステル化合物、アリールスルホネート－ホウ酸化合物、アリールスルホネート－ホウ酸エステル化合物、アリールアルキルスルホネート－ホウ酸化合物、アリールアルキルスルホネート－ホウ酸エステル化合物が挙げられる。

【 0 1 0 8 】

本発明の高分子化合物の製造に使用する有機溶媒としては、用いる化合物や反応によっても異なるが、一般に副反応を抑制するために、用いる溶媒は十分に脱酸素処理を施し、不活性雰囲気化で反応を進行させることが好ましい。また、同様に脱水処理を行うことが好ましい。但し、Suzukiカップリング反応のような水との2相系での反応の場合にはその限りではない。

また、重合反応を進行させるために適宜アルカリや適当な触媒を添加する。これらは用いる反応に応じて選択すればよい。該アルカリまたは触媒は、反応に用いる溶媒に十分に溶解するものが好ましい。アルカリまたは触媒を混合する方法としては、反応液をアルゴンや窒素などの不活性雰囲気下で攪拌しながらゆっくりとアルカリまたは触媒の溶液を添加するか、逆にアルカリまたは触媒の溶液に反応液をゆっくりと添加する方法が例示される。

重合時間は、重合の種類にもよるが、通常0.5～100時間程度であるが、製造コストの点から、10時間以内が好ましい。

重合温度は、重合の種類にもよるが、通常0～200℃程度であるが、高収率、低加熱費の点から、20～100℃が好ましい。

【0109】

本発明の高分子化合物かを高分子LEDに用いる場合、その純度が発光特性等の素子の性能に影響を与えるため、重合前のモノマーを蒸留、昇華精製、再結晶等、カラムクロマトグラフィーの方法で精製したのちに重合することが好ましい。また重合後、酸洗浄、アルカリ洗浄、中和、水洗浄、有機溶媒洗浄、再沈殿、遠心分離、抽出、カラムクロマトグラフィー、透析などの慣用の分離操作、精製操作、乾燥その他の操作による純化处理をすることが好ましい。

【0110】

次に本発明の高分子化合物の用途について説明する。

本発明の高分子化合物は、通常、固体状態で蛍光または燐光を有し、高分子発光体(高分子量の発光材料)として用いることができる。該高分子発光体を用いた高分子LEDは低電圧、高効率で駆動できる高性能の高分子LEDである。従って、該高分子LEDは液晶ディスプレイのバックライト、または照明用としての曲面状や平面状の光源、セグメントタイプの表示素子、ドットマトリックスのフラットパネルディスプレイ等の装置に好ましく使用できる。

また、本発明の高分子化合物はレーザー用色素、有機太陽電池用材料、有機トランジスタ用の有機半導体、導電性薄膜、有機半導体薄膜などの伝導性薄膜用材料としても用いることができる。

さらに、蛍光や燐光を発する発光性薄膜材料としても用いることができる。

【 0 1 1 1 】

次に、本発明の高分子 L E D について説明する。

本発明の高分子 L E D は、陽極および陰極からなる電極間に、本発明の高分子化合物を含む層を有することを特徴とする。

本発明の高分子化合物を含む層は、発光層、正孔輸送層、電子輸送層等のいずれであってもよいが、発光層であることが好ましい。

【 0 1 1 2 】

ここに、発光層とは、発光する機能を有する層をいい、正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層をいい、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層をいう。なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に 2 層以上用いてもよい。

【 0 1 1 3 】

本発明の高分子化合物を含む層が発光層である場合、発光層がさらに正孔輸送性材料、電子輸送性材料または蛍光性材料を含んでいてもよい。

【 0 1 1 4 】

本発明の高分子化合物と正孔輸送性材料と混合する場合には、その混合物全体に対して、正孔輸送性材料の混合割合は 1 w t % ~ 8 0 w t % であり、好ましくは 5 w t % ~ 6 0 w t % である。本発明の高分子化合物と電子輸送性材料を混合する場合には、その混合物全体に対して電子輸送性材料の混合割合は 1 w t % ~ 8 0 w t % であり、好ましくは 5 w t % ~ 6 0 w t % である。さらに、本発明の高分子化合物と蛍光性材料を混合する場合にはその混合物全体に対して蛍光性材料の混合割合は 1 w t % ~ 8 0 w t % であり、好ましくは 5 w t % ~ 6 0 w t % である。本発明の高分子化合物と蛍光性材料、正孔輸送性材料および／または電子輸送性材料を混合する場合にはその混合物全体に対して蛍光性材料の混合割合は 1 w t % ~ 5 0 w t % であり、好ましくは 5 w t % ~ 4 0 w t % であり、正孔輸送性材料と電子輸送性材料はそれらの合計で 1 w t % ~ 5 0 w t % であり、好ましくは 5 w t % ~ 4 0 w t % であり、本発明の高分子化合物の含有量は 9 9 w t % ~ 2 0 w t % である。

【 0 1 1 5 】

混合する正孔輸送性材料、電子輸送性材料、蛍光性材料は公知の低分子化合物や高分子化合物が使用できるが、高分子化合物を用いることが好ましい。高分子化合物の正孔輸送性材料、電子輸送性材料および蛍光性材料としては、WO 9 9 / 1 3 6 9 2、WO 9 9 / 4 8 1 6 0、GB 2 3 4 0 3 0 4 A、WO 0 0 / 5 3 6 5 6、WO 0 1 / 1 9 8 3 4、WO 0 0 / 5 5 9 2 7、GB 2 3 4 8 3 1 6、WO 0 0 / 4 6 3 2 1、WO 0 0 / 0 6 6 6 5、WO 9 9 / 5 4 9 4 3、WO 9 9 / 5 4 3 8 5、US 5 7 7 7 0 7 0、WO 9 8 / 0 6 7 7 3、WO 9 7 / 0 5 1 8 4、WO 0 0 / 3 5 9 8 7、WO 0 0 / 5 3 6 5 5、WO 0 1 / 3 4 7 2 2、WO 9 9 / 2 4 5 2 6、WO 0 0 / 2 2 0 2 7、WO 0 0 / 2 2 0 2 6、WO 9 8 / 2 7 1 3 6、US 5 7 3 6 3 6、WO 9 8 / 2 1 2 6 2、US 5 7 4 1 9 2 1、WO 9 7 / 0 9 3 9 4、WO 9 6 / 2 9 3 5 6、WO 9 6 / 1 0 6 1 7、EP 0 7 0 7 0 2 0、WO 9 5 / 0 7 9 5 5、特開平 2 0 0 1 - 1 8 1 6 1 8、特開平 2 0 0 1 - 1 2 3 1 5 6、特開平 2 0 0 1 - 3 0 4 5、特開平 2 0 0 0 - 3 5 1 9 6 7、特開平 2 0 0 0 - 3 0 3 0 6 6、特開平 2 0 0 0 - 2 9 9 1 8 9、特開平 2 0 0 0 - 2 5 2 0 6 5、特開平 2 0 0 0 - 1 3 6 3 7 9、特開平 2 0 0 0 - 1 0 4 0 5 7、特開平 2 0 0 0 - 8 0 1 6 7、特開平 1 0 - 3 2 4 8 7 0、特開平 1 0 - 1 1 4 8 9 1、特開平 9 - 1 1 1 2 3 3、特開平 9 - 4 5 4 7 8 等に記載されているポリフルオレン、その誘導体および共重合体、ポリアリーレン、その誘導体および共重合体、ポリアリーレンビニレン、その誘導体および共重合体、芳香族アミンおよびその誘導体の（共）重合体が例示される。

低分子化合物の蛍光性材料としては、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルブタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。

具体的には、例えば特開昭 5 7 - 5 1 7 8 1 号、同 5 9 - 1 9 4 3 9 3 号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

【 0 1 1 6 】

本発明の高分子LEDが有する発光層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、例えば1 nm～1 μmであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

【0117】

発光層の形成方法としては、例えば、溶液からの成膜による方法が例示される。溶液からの成膜方法としては、スピコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0118】

また、本発明の高分子LEDとしては、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設けた高分子LED、陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設け、かつ陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED等が挙げられる。

【0119】

例えば、具体的には、以下のa)～d)の構造が例示される。

- a) 陽極／発光層／陰極
- b) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極
- c) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極
- d) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(ここで、／は各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

【0120】

本発明の高分子LEDが正孔輸送層を有する場合、使用される正孔輸送性材料としては、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘

導体、ポリピロールもしくはその誘導体、ポリ（p-フェニレンビニレン）もしくはその誘導体、またはポリ（2, 5-チエニレンビニレン）もしくはその誘導体などが例示される。

【0 1 2 1】

具体的には、該正孔輸送性材料として、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0 1 2 2】

これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送性材料として、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ（p-フェニレンビニレン）もしくはその誘導体、またはポリ（2, 5-チエニレンビニレン）もしくはその誘導体等の高分子正孔輸送性材料が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体である。

【0 1 2 3】

また、低分子化合物の正孔輸送性材料としてはピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体が例示される。低分子の正孔輸送性材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

【0 1 2 4】

混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ（N-ビニルカルバゾール）、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ（p-フェニレンビニレン）もしくはその誘導体、ポリ（2, 5-チエニレンビニレン）もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチル

メタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。

【 0 1 2 5 】

ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体は、例えばビニルモノマーからカチオン重合またはラジカル重合によって得られる。

【 0 1 2 6 】

ポリシランもしくはその誘導体としては、ケミカル・レビュー (Chem. Rev.) 第 89 巻、1359 頁 (1989 年)、英国特許 GB 2300196 号公開明細書に記載の化合物等が例示される。合成方法もこれらに記載の方法を用いることができるが、特にキッピング法が好適に用いられる。

【 0 1 2 7 】

ポリシロキサンもしくはその誘導体は、シロキサン骨格構造には正孔輸送性がほとんどないので、側鎖または主鎖に上記低分子正孔輸送性材料の構造を有するものが好適に用いられる。特に正孔輸送性の芳香族アミンを側鎖または主鎖に有するものが例示される。

【 0 1 2 8 】

正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子正孔輸送性材料では、高分子バインダーとの混合溶液からの成膜による方法が例示される。また、高分子正孔輸送性材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。

【 0 1 2 9 】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送性材料を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【 0 1 3 0 】

溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート

法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【 0 1 3 1 】

正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚としては、例えば 1 nm から 1 μ m であり、好ましくは 2 nm ～ 5 0 0 nm であり、さらに好ましくは 5 nm ～ 2 0 0 nm である。

【 0 1 3 2 】

本発明の高分子 L E D が電子輸送層を有する場合、使用される電子輸送性材料としては公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、ナフトキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノン誘導体、または 8 - ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体等が例示される。

【 0 1 3 3 】

具体的には、特開昭 6 3 - 7 0 2 5 7 号公報、同 6 3 - 1 7 5 8 6 0 号公報、特開平 2 - 1 3 5 3 5 9 号公報、同 2 - 1 3 5 3 6 1 号公報、同 2 - 2 0 9 9 8 8 号公報、同 3 - 3 7 9 9 2 号公報、同 3 - 1 5 2 1 8 4 号公報に記載されているもの等が例示される。

【 0 1 3 4 】

これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、または 8 - ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもし

くはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体が好ましく、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノン、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ポリキノリンがさらに好ましい。

【0135】

電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子電子輸送性材料では、粉末からの真空蒸着法、または溶液もしくは熔融状態からの成膜による方法が、高分子電子輸送材料では溶液または熔融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液または熔融状態からの成膜時には、上記の高分子バインダーを併用してもよい。

【0136】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、電子輸送材料および／または高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0137】

溶液または熔融状態からの成膜方法としては、スピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0138】

電子輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1 μmであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200

n mである。

【 0 1 3 9 】

また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入層（正孔注入層、電子注入層）と一般に呼ばれることがある。

【 0 1 4 0 】

さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層又は膜厚 2 n m以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファ層を挿入してもよい。

積層する層の順番や数、および各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いることができる。

【 0 1 4 1 】

本発明において、電荷注入層（電子注入層、正孔注入層）を設けた高分子 L E Dとしては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた高分子 L E D、陽極に隣接して電荷注入層を設けた高分子 L E Dが挙げられる。

例えば、具体的には、以下の e) ～ p) の構造が挙げられる。

- e) 陽極／電荷注入層／発光層／陰極
- f) 陽極／発光層／電荷注入層／陰極
- g) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷注入層／陰極
- h) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／陰極
- i) 陽極／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- j) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- k) 陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／陰極
- l) 陽極／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- m) 陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- n) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- o) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- p) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

【 0 1 4 2 】

電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送性材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送性材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。

【 0 1 4 3 】

上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 10^{-5} S/cm 以上 10^3 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 10^{-5} S/cm 以上 10^2 以下がより好ましく、 10^{-5} S/cm 以上 10^1 以下がさらに好ましい。

【 0 1 4 4 】

上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 10^{-5} S/cm 以上 10^3 S/cm 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 10^{-5} S/cm 以上 10^2 S/cm 以下がより好ましく、 10^{-5} S/cm 以上 10^1 S/cm 以下がさらに好ましい。

通常は該導電性高分子の電気伝導度を 10^{-5} S/cm 以上 10^3 以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドーピングする。

【 0 1 4 5 】

ドーピングするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。

電荷注入層の膜厚としては、例えば $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ であり、 $2 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ が好ましい。

【 0 1 4 6 】

電荷注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポ

リピロールおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリキノリンおよびその誘導体、ポリキノキサリンおよびその誘導体、芳香族アミン構造を主鎖または側鎖に含む重合体などの導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニンなど）、カーボンなどが例示される。

【 0 1 4 7 】

膜厚 2 n m 以下の絶縁層は電荷注入を容易にする機能を有するものである。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。膜厚 2 n m 以下の絶縁層を設けた高分子 L E D としては、陰極に隣接して膜厚 2 n m 以下の絶縁層を設けた高分子 L E D、陽極に隣接して膜厚 2 n m 以下の絶縁層を設けた高分子 L E D が挙げられる。

【 0 1 4 8 】

具体的には、例えば、以下の q) ~ a b) の構造が挙げられる。

- q) 陽極／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／発光層／陰極
- r) 陽極／発光層／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／陰極
- s) 陽極／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／発光層／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／陰極
- t) 陽極／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／陰極
- u) 陽極／正孔輸送層／発光層／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／陰極
- v) 陽極／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／陰極
- w) 陽極／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／陰極
- x) 陽極／発光層／電子輸送層／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／陰極
- y) 陽極／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／陰極
- z) 陽極／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- a a) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／陰極
- a b) 陽極／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 n m 以下の絶縁層／陰極

【 0 1 4 9 】

本発明の高分子LEDを形成する基板は、電極を形成し、有機物の層を形成する際に変化しないものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板などが例示される。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明または半透明であることが好ましい。

【0150】

通常は、本発明の高分子LEDが有する陽極および陰極の少なくとも一方が透明または半透明である。陽極側が透明または半透明であることが好ましい。該陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、およびそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド（ITO）、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜（NESEAなど）や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜選択することができるが、例えば10nmから10 μ mであり、好ましくは20nm～1 μ mであり、さらに好ましくは50nm～500nmである。

また、陽極上に、電荷注入を容易にするために、フタロシアニン誘導体、導電性高分子、カーボンなどからなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2nm以下の層を設けてもよい。

【0151】

本発明の高分子LEDで用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウムなどの金属、およびそれらのうち2つ以上の合金、あるいはそれらのうち1つ以上と、金、銀、白金

、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち1つ以上との合金、グラファイトまたはグラファイト層間化合物等が用いられる。合金の例としては、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金、インジウム－銀合金、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－マグネシウム合金、リチウム－インジウム合金、カルシウム－アルミニウム合金などが挙げられる。陰極を2層以上の積層構造としてもよい。

陰極の膜厚は、電気伝導度や耐久性を考慮して、適宜選択することができるが、例えば10nmから10 μ mであり、好ましくは20nm～1 μ mであり、さらに好ましくは50nm～500nmである。

【0152】

陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。また、陰極と有機物層との間に、導電性高分子からなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2nm以下の層を設けてもよく、陰極作製後、該高分子LEDを保護する保護層を装着していてもよい。該高分子LEDを長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層および／または保護カバーを装着することが好ましい。

【0153】

該保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水率処理を施したプラスチック板などを用いることができ、該カバーを熱効果樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スペーサーを用いて空間を維持すれば、素子がキズつくのを防ぐことが容易である。該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防止することができ、さらに酸化バリウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子にダメージを与えるのを抑制することが容易となる。これらのうち、いずれか1つ以上の方策をとることが好ましい。

【0154】

本発明の高分子LEDは面状光源、セグメント表示装置、ドットマトリックス

表示装置、液晶表示装置のバックライトとして用いることができる。

【0155】

本発明の高分子LEDを用いて面状の発光を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極または陰極のいずれか一方、または両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立にOn/Offできるように配置することにより、数字や文字、簡単な記号などを表示できるセグメントタイプの表示素子が得られる。更に、ドットマトリックス素子とするためには、陽極と陰極をともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる発光材料を塗り分ける方法や、カラーフィルターまたは蛍光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリックス素子は、パッシブ駆動も可能であるし、TFTなどと組み合わせてアクティブ駆動してもよい。これらの表示素子は、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラのビューファインダーなどの表示装置として用いることができる。

【0156】

さらに、前記面状の発光素子は、自発光薄型であり、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、あるいは面状の照明用光源として好適に用いることができる。また、フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源や表示装置としても使用できる。

【0157】

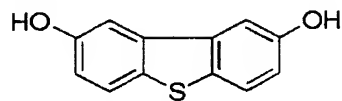
【実施例】

以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

ポリスチレン換算の数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により求めた。

【0158】

合成例 1 (化合物 A の合成)



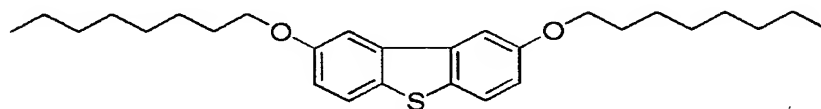
化合物 A

不活性雰囲気下 1 l の四つ口フラスコに 2, 8-ジブロモジベンゾチオフェン 7 g と THF 280 ml を入れ、室温で攪拌、溶かした後、 -78°C まで冷却した。n-ブチルリチウム 29 ml (1.6 モルヘキサン溶液) を滴下した。滴下終了後、温度を保持したまま 2 時間攪拌し、トリメトキシボロン酸 13 g を滴下した。滴下終了後、ゆっくり室温まで戻した。3 時間室温で攪拌後、TLC で原料の消失を確認した。5% 硫酸 100 ml を加えて反応を終了させ、室温で 12 時間攪拌した。水を加えて洗浄し、有機層を抽出した。溶媒を酢酸エチルに置換した後、30% 過酸化水素水 5 ml を加え、 40°C で 5 時間攪拌した。その後有機層を抽出し、10% 硫酸アンモニウム鉄(II)水溶液で洗浄後乾燥、溶媒を除去することにより、茶色の固体 4.43 g を得た。LC-MS 測定からは二量体などの副生成物も生成しており、化合物 A の純度は 77% であった (LC 面百)。

MS (APCI (-)) : $(\text{M}-\text{H})^{-}$ 215

【0159】

合成例 2 (化合物 B の合成)



化合物 B

不活性雰囲気下で 200 ml の三つ口フラスコに化合物 A 4.43 g と臭化 n-オクチル 25.1 g、および炭酸カリウム 12.5 g (23.5 mmol) を入れ、溶媒としてメチルイソブチルケトン 50 ml を加えて 125°C で 6 時間加熱還流した。反応終了後、溶媒を除き、クロロホルムと水で分離、有機層を抽出し、さらに水で 2 回洗浄した。無水硫酸ナトリウムで乾燥後、シリカゲル

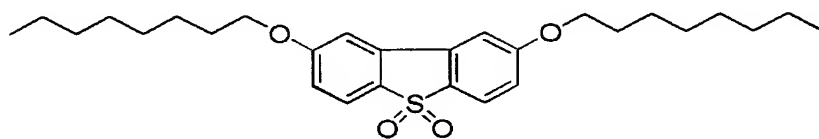
カラム（展開溶媒：トルエン／シクロヘキサン＝1／10）で精製することにより、8.49 g（LC面百97%、収率94%）の化合物Bを得た。

$^1\text{H-NMR}$ （300MHz／ CDCl_3 ）：

δ 0.91（t、6H）、1.31～1.90（m、24H）、4.08（t、4H）、7.07（dd、2H）、7.55（d、2H）、7.68（d、2H）

【0160】

合成例3（化合物Cの合成）



化合物C

【0161】

100 ml 三つ口フラスコに化合物B 6.67 gと酢酸 40 mlを入れ、オイルバスでバス温度140℃まで昇温した。続いて、30%過酸化水素水 13 mlを冷却管から加え、1時間強く攪拌した後、冷水180 mlに注いで反応を終了させた。クロロホルムで抽出、乾燥後溶媒を除去することによって、6.96 g（LC面百90%、収率97%）の化合物Cを得た。

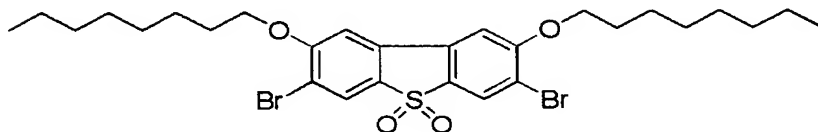
$^1\text{H-NMR}$ （300MHz／ CDCl_3 ）：

δ 0.90（t、6H）、1.26～1.87（m、24H）、4.06（t、4H）、7.19（dd、2H）、7.69（d、2H）、7.84（d、2H）

MS（APCI（+））：（M+H）⁺ 473

【0162】

合成例4（化合物Dの合成）



化合物D

不活性雰囲気下 200 ml 四つ口フラスコに化合物C 3.96 g と酢酸／クロロホルム＝1：1 混合液 15 ml を加え、70℃で攪拌し、溶解させた。続いて、臭素 6.02 g を上記の溶媒 3 ml に溶かして加え、3時間攪拌した。チオ硫酸ナトリウム水溶液を加えて未反応の臭素を除き、クロロホルムと水で分離、有機層を抽出、乾燥した。溶媒を除去し、シリカゲルカラム（展開溶媒：クロロホルム／ヘキサン＝1／4）で精製することにより、4.46 g（LC面百98%、収率84%）の化合物Dを得た。

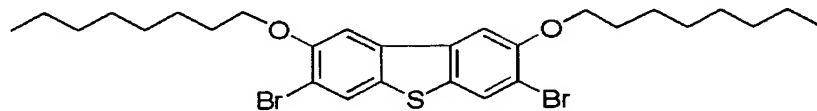
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3) :

δ 0.95 (t, 6H)、1.30～1.99 (m, 24H)、4.19 (t, 4H)、7.04 (s, 2H)、7.89 (s, 2H)

MS (FD^+) M^+ 630

【0163】

合成例5（化合物Eの合成）



化合物E

不活性雰囲気下 200 ml 三つ口フラスコに化合物D 3.9 g とジエチルエーテル 50 ml を入れ、40℃まで昇温、攪拌した。水素化アルミニウムリチウム 1.17 g を少量ずつ加え、5時間反応させた。水を少量ずつ加えることによって過剰な水素化アルミニウムリチウムを分解し、36%塩酸 5.7 ml で洗浄した。クロロホルム、水で分離、有機層を抽出後乾燥した。シリカゲルカラム（展開溶媒：クロロホルム／ヘキサン＝1／5）で精製することにより、1.8 g（LC面百99%、収率49%）の化合物Eを得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3) :

δ 0.90 (t, 6H)、1.26～1.97 (m, 24H)、4.15 (t

、4 H)、7.45 (s、2 H)、7.94 (s、2 H)

MS (FD⁺) M⁺ 598

【0164】

MS (APCI (+)) 法によれば、615、598にピークが検出された。

【0165】

合成例 6

<高分子化合物 1 の合成>

2, 7-ジブロモ-9, 9-ジオクチルフルオレン (26 g、0.047 mol)、2, 7-ジブロモ-9, 9-ジイソペンチルフルオレン (5.6 g、0.012 mol) および 2, 2'-ビピリジル (22 g、0.141 mol) を脱水したテトラヒドロフラン 1600 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) {Ni (COD)₂} (40 g、0.15 mol) を加え、60℃まで昇温し、8時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約 25℃) まで冷却し、25%アンモニア水 200 mL / メタノール 1200 mL / イオン交換水 1200 mL 混合溶液中に滴下して 30 分間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して風乾した。その後、トルエン 1100 mL に溶解させてからろ過を行い、ろ液をメタノール 3300 mL に滴下して 30 分間攪拌した。析出した沈殿をろ過し、メタノール 1000 mL で洗浄した後、5 時間減圧乾燥した。得られた共重合体の収量は 20 g であった (以後、高分子化合物 1 と呼ぶ)。高分子化合物 1 のポリスチレン換算の平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 4.6 \times 10^4$ 、 $M_w = 1.1 \times 10^5$ であった。

【0166】

合成例 7

<高分子化合物 2 の合成>

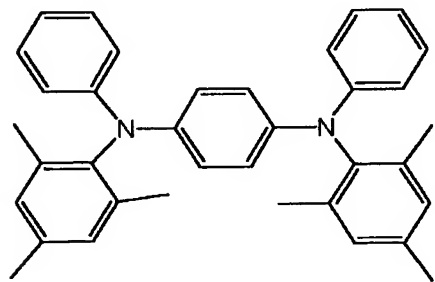
2, 7-ジブロモ-9, 9-ジオクチルフルオレン (5.8 g、0.0105 mol)、上記 N, N'-ビス (4-ブロモフェニル) -N, N'-ビス (4-

n-ブチルフェニル)-1, 4-フェニレンジアミン (3.1 g、0.0045 mmol) および 2, 2'-ビピリジル (6.6 g) を脱水したテトラヒドロフラン 20 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) $\{Ni(COD)_2\}$ (12.0 g) を加え、60℃まで昇温し、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約 25℃) まで冷却し、25%アンモニア水 50 mL / メタノール 約 200 mL / イオン交換水 約 300 mL 混合溶液中に滴下して 1 時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、トルエン 約 350 mL に溶解させた。その後、1 N 塩酸 約 200 mL を加えて 1 時間攪拌し、水層の除去して有機層に 4%アンモニア水 約 200 mL を加え、1 時間攪拌した後に水層を除去した。有機層にイオン交換水 約 200 mL を加え攪拌した後水層を除去した。有機層はメタノール 約 700 mL に滴下して 1 時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、トルエン 約 350 mL に溶解させた。その後、アルミナカラムを通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール 約 700 mL に滴下して 1 時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥させた。得られた共重合体 (以後、高分子化合物 2 と呼ぶ) の収量は 3.5 g であった。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n = 3.4 \times 10^4$ 、 $M_w = 5.4 \times 10^4$ であった。

【0167】

実施例 1

<N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス (2, 4, 6-トリメチルフェニル)-1, 4-フェニレンジアミンの合成>



不活性雰囲気下で、100 ml の3つ口フラスコに脱気した脱水トルエン40 ml を入れ、トリ（*t*-ブチル）ホスフィン0.40 g を加えた。続いて0.52 g、ブロメシチレン9.5 g、*t*-ブトキシナトリウム5.5 g、N, N'-ジフェニル-1, 4-フェニレンジアミン5.0 g を加えた後、100℃で3時間反応させた。

反応液を飽和食塩水にあげ、300 ml の温めたクロロホルム300 ml で抽出した。溶媒を留去した後、トルエン100 ml を加えて、加熱、放冷した後、沈殿をろ過し、白色の固体6.1 g を得た。

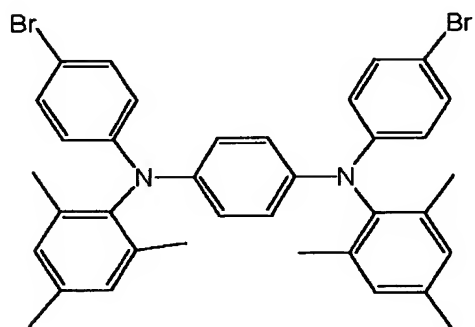
$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz / CDCl_3) :

δ (ppm) = 1.2~2.8 [br, 18H]、6.0~8.0 [br, 18H]

MS (APCI (+)) : M^+ 497

【0168】

<N, N'-ビス（4-ブロモフェニル）-N, N'-ビス（2, 4, 6-トリメチルフェニル）-1, 4-フェニレンジアミンの合成>



不活性雰囲気下で、300 ml の3つ口フラスコに脱水N, N-ジメチルホルムアミド200 ml を入れ、上記のN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（2, 4, 6-トリメチルフェニル）-1, 4-フェニレンジアミン1.0 g を溶解した後、氷浴下でN-ブロモスクシンイミド0.75 g / N, N-ジメチルホルムアミド溶液を滴下し、一昼夜反応させた。

反応液に水 1 0 0 m l を加え、析出した沈殿をろ過し薄褐色の固体 1. 2 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$ (2 0 0 M H z / CDCl_3) :

δ (p p m) = 1. 9 ~ 2. 1 [b r, 1 2 H]、2. 2 ~ 2. 4 [b r, 6 H]、6. 6 ~ 7. 4 [b r, 1 6 H]

MS (APCI (+)) : M^+ 6 5 5

【0 1 6 9】

<高分子化合物 3 の合成>

前記化合物 E (3 4 6 m g、0. 5 7 8 m m o l)、上記 N, N' -ビス(4-ブロモフェニル) - N, N' -ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニル) - 1, 4-フェニレンジアミン(9 7 m g、0. 1 4 8 m m o l) および 2, 2'-ビピリジル(2 6 3 m g、1. 6 8 m m o l) を脱水したテトラヒドロフラン 2 0 m L に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス(1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル(0) { $\text{Ni}(\text{COD})_2$ } (4 7 0 m g、1. 7 1 m m o l) 加え、6 0 °C まで昇温し、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温(約 2 5 °C) まで冷却し、2 5 % アンモニア水 1 0 m L / メタノール 1 2 0 m L / イオン交換水 5 0 m L 混合溶液中に滴下して 1 時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、トルエン 3 0 m L に溶解させた。その後、1 N 塩酸 3 0 m L を加えて 1 時間攪拌し、水層の除去して有機層に 4 % アンモニア水 3 0 m L を加え、1 時間攪拌した後に水層を除去した。有機層はメタノール 2 0 0 m L に滴下して 1 時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、トルエン 3 0 m L に溶解させた。その後、アルミナカラム(アルミナ量 1 0 g) を通して精製を行い、回収したトルエン溶液をメタノール 2 5 0 m L に滴下して 1 時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥させた。得られた共重合体(以後、高分子化合物 3 と呼ぶ) の収量は 2 2 8. 6 m g であった。ポリスチレン換算の数平均分子量 $\text{Mn} = 5. 4 \times 10^4$ であった。

【0 1 7 0】

実施例 2

スパッタ法により 150 nm の厚みで ITO 膜を付けたガラス基板に、ポリ（エチレンジオキシチオフェン）／ポリスチレンスルホン酸の溶液（バイエル社、Baytron P）を用いてスピコートにより 70 nm の厚みで成膜して、ホットプレート上 200℃ で 10 分間乾燥した。次に、高分子化合物 3 と高分子化合物 1 の 5 : 5（重量比）混合物が 1.5 wt % となるように調製したトルエン溶液を用いてスピコートにより 1500 rpm の回転速度で成膜した。さらに、これを減圧下 80℃ で 1 時間乾燥した後、フッ化リチウムを約 4 nm を蒸着し、陰極として、カルシウムを約 5 nm、次いでアルミニウムを約 35 nm 蒸着して、EL 素子を作製した。なお真空度が、 1×10^{-4} Pa 以下に到達したのち、金属の蒸着を開始した。

得られた素子に電圧を引加することにより、464 nm にピークを有する EL 発光が得られた。初期輝度を 100 cd/m^2 に設定し、輝度の減衰を測定したところ 300 時間後の輝度は 73 cd/m^2 であった。

【0171】

比較例 1

高分子化合物 3 の代わりに高分子化合物 2 を用いて、高分子化合物 2 と高分子化合物 1 の 3 : 7（重量比）混合物の 1.5 wt % トルエン溶液をスピコートにより 1200 rpm の回転速度で成膜した以外は実施例 2 と同様に素子を作製して得た。

得られた素子に電圧を印加することにより 464 nm にピークを有する EL 発光が得られた。また、初期輝度を 100 cd/m^2 に設定し、輝度の減衰を測定したところ、輝度の減衰を測定したところ 300 時間後の輝度は 53 cd/m^2 であった。

【0172】

【発明の効果】

本発明の高分子化合物を高分子 LED に用いたときに、その高分子 LED は長寿命である。したがって、該高分子 LED は、液晶ディスプレイのバックライトまたは照明用としての曲面状や平面状の光源、セグメントタイプの表示素子、ドットマトリックスのフラットパネルディスプレイ等の装置に好ましく使用できる

特 2 0 0 2 - 2 4 8 4 1 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社